KUNSTSTOFFE

SIGILLVM VNIVERSITATIS CALIFORNIENSIS
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und Ledertuchen (Linoleum), von **Kunstharzen**, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.) Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tübingen), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.) Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Heilenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Herries** (Kiel) Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester) Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Posnad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin) Dr. Arthur **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Karl **Pitsch** (Hanau), Professor Dr. Karl G. **Schwalbe** (Darmstadt) Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien) Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hannn), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn N. J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

I. Jahrgang.

München 1911
J. F. Lehmann's Verlag

Photo Offset Reproduction
JOHNSON REPRINT CORPORATION
NEW YORK

Printed in the United States of America
The Murray Printing Company, Cambridge, Massachusetts

TP1
K8
v1

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

Seite
Bealingen, Die Anlage kleiner Zelluloidwarenfabriken 10
Bottler, Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Kunstharze 8, 23 69
— Ueber Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten 224, 248
Brauer, Ein Kapitel aus der Farbenphotographie 229

Dalits, Kunstseideabfälle und ihre Verwertung 107
Darel, Die Fabrikation der Buchbinderleinwand 323
O. D., Ueber die Fabrikation von Zelluloid 261 283, 304 332, 347

Eichengrün, Die Bekämpfung von Zelluloidbränden 21
Erban, Herstellung und Verwendung von Ambroid und anderen Bernstein-Ersatzmitteln durch Schmelzen kleiner Stücke u. Pressen 125
— Bleicherei, Reinigung und Mercerisation in der Kunstseidenfabrikation 167
Fischer, Die künstlichen Peche und Asphalte 421 447 471
Foltzer, Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren 301 329, 345, 372, 390, 404, 427
Fritz, Zur Geschichte des Linoleums 12
— Technische Herstellung des Linoxyns 41
— Linoleumzementbereitung 81
— Linoleum und Feuersgefahr 146
— Ueber den Reifungsprozeß des Linoleumzements 269
— Ueber die Wirkung von Kalk, Magnesia und Zinkoxyd im Linoleumstoff 344
— Linoleum aus festem Holzöl 423
Fuchs, Ueber die Verwendung und Beurteilung der Seide in der Elektrotechnik 106

Gläßner, Das Galalith und seine Verarbeitung in der Kammfabrikation 85
Gradlich, Das Kasein in seiner Bedeutung für die chemisch-technische Industrie unter besonderer Berücksichtigung der Eignung desselben für die Fabrikation plastischer Massen 73

Herzog, Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher Roßhaarersatzstoffe 181 206
— Ueber das mikroskopische Verhalten der Baumwolle in Kupferoxydammoniak 401 424, 443
Hinrichsen, Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks 41
Hoffmann, Ersatzstoffe für Fischbein 187
— Die Maschinen zum Waschen von Kautschuk 281
— Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der II. Internationalen Kautschukausstellung in London 321, 364, 386
— Maschinen zum Mischen und Mahlen von Kautschuk 405, 446
Hübener, Herstellung und Verwendung von Oelkautschuk 203
Jentgen, Analytische Untersuchungsmethoden in der Kunstseide-Industrie 161
Kaiser, Ueber Schallplattenfabrikation 121
Kausch, Verfahren zur Herstellung von Kunstleder 1, 26, 61
— Verfahren zur Herstellung plastischer Massen 62, 86, 109, 131 170, 226, 250, 270, 290, 311, 334, 349
— Die Regenerierung von Altkautschuk 146
— Die Patentanmeldungen, Patenterteilungen im Jahre 1910 und die bisher noch in Kraft gebliebenen Patente der Patentklasse 39, sowie die Gebrauchsmuster 191, 216
— Kautschuk und Guttapercha-Ersatzstoffe 408, 430 454
Krais, Die Kunstseide in der Textilindustrie 105

Lipp, Ueber künstlichen Kampfer 341 360
Loewen, Synthetischer Kautschuk 44, 66
Loewenthal, Die Färberei der Kunstseide 204

Massmann und Winkelfeld, Bernsteinersatzmittel und ihre Erkennung 281
Memmler, Mechanische Kautschukprüfungen und neuere Prüfeinrichtungen für diesen Zweck 381
Mosinger, Ueber Kunstleder- und Buchbinderleinwandfabrikation 244

Rado, Tonempfindliche Kunststoffe 6, 22
— Schallplattenmasse 241

Seidel, Verfahren zur Herstellung künstlicher Korkmassen 141
— Die Herstellung von Zelluloidlacken 201
— Die Herstellung von Lacken aller Art ausschließlich der Zelluloidlacke 361 391, 411
[illegible], Spinnvorrichtungen für künstliche Seide 300
Sedlaczek, Ueber die Herstellung von Kupferammoniak-Lösungen 143
Seidl, Japanische Leder- und Oelpapiere 154
Stahling, Kunstleder 70
Spanner, Das Mineralgespinst Asbest 245, 296, 308
Stich, Ueber Organisation und Statistik in Zelluloidbetrieben 441, 461
Süvern, Ueber gegossenen Tüll 61

Thaen, Die Guttapercha, ihre Gewinnung und Verwendung in der Seekabelfabrikation 7, 31

Wenzel, Kinematographenfilms 101 123

II. Namen-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

Seite
A.
Ach 416*
Adamson 296*
Ahrens 232
Aichlberg, en 95* 174*, 366*
Altdeg 436
Alexander 261 268
Alexander and Posnansky 276*
Allgemeine Uitvinding Expl. M. 14* 339*
Allan 414
Allsebrook 255*
Allsop 72*
Alsdeck 168*
Andersen 296*
Andes 195
Auerbach 314
Aufrecht 232
Axelrod 55
Aylsworth 296* 437*
Azemba-Bigot 114*
B.
Bachmann 178, 179, 296, 297
Bad. Anilinfabrik 120, 236* 360* 390*
Baekeland 56* 215* 216* 411* 437*
Bakelite-Ges. m. b. H. 56* 174* 255*
Bandieri 416*
Banhegyi 57*
Bardill 415
Bardy 415*
Barrows 407
Bartels 156* 316* 366* 437* 457*
Bary 57* 72* 255*
Basler u. Co. 230*
Baumann 369*
Bay 36*
Bayne
Beachem 296*
Beadle 194, 206, 327 436

M288141

Seite
Bechtel 74*
Bent 280
Becker F 100* 245*
Beekes K 154
Bedenk 164* 307*
Bellaso 433
Benedictus 92* 233* 277*
Benjamin 72*
Bentley 56* 55*, 115*
Bert 451 338
Berlamont 4
Bernstein 56* 154*
Bernsteinwerke 92* 350*
Berufsgenossenschaft 390
Betner 135*
Beutinger 18
Beyer 16*
Biberstaffs 410
Billeral 114*
Bing 55
Black 215* 340*
Blackmann 156* 337* 410*
Blaubach 90*
Blenk 15*
Blezam 417*
Bloch 450
de Boisseselle 156*
Bolas 36*
Bonwitt 340*
Booth 231
Borzykowski 156* 339*
Bost 204*
Bottler 3, 88, 98, 224, 248
Bouchet 311*
Boschen 456*
Boutarie 115, 191
Bradford Opera Association 271*
Brandenberger 56* 340* 356*
Brémant 316*
Bremer Linoleumwerke, Delmenhorst 138* 196* 479*
Breuer 221
Breuil 192, 561 204, 237 396
de Brieilles 156*
Bridges 496*
Britland 232
Bronnert 453
Browne 280
Brückner 350
Brüggemann 337
Bryan 190, 337
Buchner 150
Buch 74*
Budde 96, 232
van den Burg 156* 156*
Burke 158*
Burrell 164* 497*
Bysow 194, 196, 231

C.

Caldwell 356* 417*
Callender 386*
Carlton 490*
Canard 90*
Caro 214
Caspari 387
Cassler 456*
Casslerer u. Co. 197*
Chassard 18* 156*
Chandler 456*
Chanut 115*
Chaplet 165
de Chardonnet 75*
Chaumelan 58* 265* 456* 456*
Chemical Produkte-Co. 174*
Chem. Fabrik von Heyden 356*
Chernaffsky 57*
Chodorowski 87*
Christy 361*
Chute 54, 56 387
Claremont 114*
Clarkson 356*
Clayton Anilin Co. 36* 58*

Seite
Clément-Boirelle 174*
de Clercq 72*
Cockerill 265*
Collardon 16*
Collier 216* 456*
Commercial Prod. Co. 92*
Comp. franç. appl. cellulose 270* 457*
Comp. franç. Celluloid 306*
Comp. Gen. Extraction Caoutchouc 436*
Comp. gén. phonographes 356*
Conedo 215*
Conboy 216*
Continental-Caoutchouc u. Guttapercha Co. 115
Cooke 356* 436*
Cottrel 156*
Courtaulds u. Co 293*
Cousnert 114*
Cousrene 91*
Cowan 216*
Cossley 264
Crude Rubber Washing Co. 215* 253* 254*
Cram 416*
Cronière 74*

D.

Dandan 216*
Danforth 194
Dansee 56* 166* 316* 456*
Davis 436*
Day 91*
Debauge 166* 457*
Deloncamberge 216*
Dejardin 215* 293* 396*
Delalond 36*
Delahaye 31*
Deming 393
Derry 396*
Desalme 152
Desgeorge 216*, 226* 411*
Dessau 215* 238*, 254*, 457 458*
Dickinson 379*
Diesser 339* 397*
Dieme 55 232
Ditzler 114*
Docherty 235*
Dogny 164* 156* 198*, 310* 397*
Donard 118
Donnersmarck, Fürst Guido — Kunstseiden u. Acetatwerke 16* 164* 378*
Dorenburg 456*
Dreyfus, Ch. 34* 36* 56*, 114* 115*
Dreyfus, H 56*
During 458*
Dulitz 166 111
Durst 326
Dyckerhoff 16*

E.

Ebhardt 91*
Eck 220* 394* 440* 454*
Edwards 55
Eldenberger 21
Eichengrün 17* 81* 92* 99, 156* 220* 456* 116* 417* 452
Electro chemical Rubber Mfg. Co. 437*
Ellis 458*
Elmer 30*
Engelke 271*
Erasmus 216*
Erban 165 166
Erdmann 13*
Esch 187, 214, 295, 438 439*
Espitallier 417*

Seite
F.

F A K Linoleum 166*
Fabrique de soie artificielle de Tubize 16*
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co 57* 76* 92* 156* 166* 174* 216* 240, 256* 276* 334* 300* 393* 416* 416* 457*
Felten-Guilleaume Carlswerk A. G. 240*
Fendler 194, 232
Ferry 113
Fickendey 194, 114
Fischer 154*
Fischer E. J. 374 421 441 471 171
Flamant 216*
Fleury 414
Follet 114*
Forster 214, 301 320, 345 372 390. 404 421
Forst 216*
Foster 156*
Fourmand 34*
Fournier 456*
Fox 511
Fränkel-Lange 352
Frank, F. 55, 80, 194, 195. 232, 280, 335, 414, 436
Franke 356*
Frenkel 135*
Freudenberg 166 436
Freymuth 90*
Friedl 36* 58* 174* 195*
Friedrich 34* 13* 174*
Fritz 12, 15* 47 80, 81 145 102, 166 160, 344, 423
Friese 315
Fuchs 166

G.

Gabet 216*
Gelay 440*
Gallenstein 152
Gel 234*
Galletly 178, 166, 213, 387
Gans 271*
Gardner 234* 316*
Gare 194* 197* 235* 254* 270* 316*, 311*
Garnier 63*
Garnuffin 461*
Gatewood 194
Gemme 253*
Gerin 196*
Gewlich 196*
G D. 261 283, 304, 392, 447
Gelnauer 92*, 114* 130* 278*
Geffers 17*
General Caoutchouc Co 57* 187*
Genthe 55* 81* 367*
Genthiner Kartonpapierfabrik 114*
Gensch 196
Mc Glench 293*
Ges. f. Patentverwertung 164*
von Griewold 457*
Glanzfäden-A.-G. 34* 74* 378*
Glanes 57*
Glöckner 55
Gössel 87* 457*
Gosleed 466
Goldsborough 54
Goldsmid 316* 255*
Golembek 56
Gottlob 367. 396
Gowlich 74*
Grisell 162, 337
Gregor 156
Grelet 114*
Grobe 367*
Grabshaht 56

Seite
Guadagni 174* 416*
Gunthner 270* 407*

H.

Hall 456*
Hamet 306*
Hamilton 338*
Hanauer Kunstseidefabrik 114* 270*, 456*
Harries 55, 232 306
Hartmann 454
Hartogs 356*
Haudeco 311*
Heny 341*
Heckel 416*
Heerman 452
Heilpern 437*
Heinemann 13*
Heller 196*
Henri 154* 156* 196* 316* 397*
Henry V 231 232
Héraud 316*
Hermann 416*
Herzberg 274
Herzog A. 151, 153, 161, 206, 421 424 448
Herzog G 304
Hesse 90* 91* 416*
Heubel 92*
van der Heyden 195* 418*
Heydenhauß 47*
Hide-ite-Leather Co 356* 396*
Hestrich 176*
Higgins 416
Hinrichsen 41 113 114, 216 214, 204 264, 280, 314
Hitch 458*
Hömberg 275 278*
Hoernle 396
Hof 461*
Hoff 216, 236* 436
Hoffmann, J 235*
Hoffmann, P. 187 221 321 384, 386, 408, 414, 446
Holmann N. 15*
Holl 461*
Hollande 156*
Hollandsche Zyde Maatschappy 364*
Holthoff 135* 164*
Hollmann 99
Hough 115*
Houghton 255*
Howard 216*
Hübenreich 56, 112, 172, 194 282, 296
Hübner 355* 414
Hulet 14*
Hyatt 367*

J.

Jacobsohn 55, 232
Jacquemin 316*
Jarchel 274, 315, 453
Jentgen 161 452
Jörgensen 164*
Johnston 396*
Jumelle 194
Jürgens 156* 114* 411*
Just 232

I.

Ingle 195*
Internationale Zellulose Ester-Ges 437*
International Reidgeeting Insulator Synd Ltd 156*
International Rubber Testing Commission 316* 236
Invalidendank 135

K.

Kaiser 121
Kantorowicz 16* 14* 31*
v Kapff 292*

Seite
Kaelmann 451*
Kausch O 26 51, 62, 86 105 131 146. 170, 191 210, 226 256 271 296 311 334. 348, 406, 436 474
Kautschuk-Ges. Schlie u. Co. 115*
Kautschuk-Kommission des Kolonialwirtsch. Komitees 135
Kaye 194
Kemp 337
Kerckhove, van den 56, 436*
Ketcheson 34*
Killge 437*
Kindscher 173, 214 231 434
Klages 414
Kleinmann, Gebr 76*
Klaven 395
Knecht 414
Knövenagel 114*
Knoll & Co 57* 215* 411*
Koerfus 437*
Kureeck 232
Kozlik 153
Kraenzlé 51*
Kula 90
Kuttach 196*
Kurz 254*
Kuzel 73*

L.

Laarmann 226*
Labbé 115, 421*
Lecey 174*
Laclaire 74*
Lafitte 356*
Laloy 216*
Lamp 92*
Lang-Neupert 196*
Laplace 73*, 205*
Lauer 155*
Lavergne 90*
Lawer Wälewenge 311*
Lawrence 175*
Lebach 133. 215*
Lebreil 214* 216* 417*
Leclaire 54* 396*
Lecoeur 174*
Leder 196*
Legrain 456*
Lehmann Feodor 16*
Leishman 416*
Lichtblau & Söhne 114* 164*
Liebschütz 415
Lilienfeld 13* 235* 436*
Lilienthal 156*
van der Linde 175* 235*
Lindenberg 92*
Linder 235*
Lindsay 13*, 174* 215* 205* 256*
Linke & Co 479*
Lienekogel 72* 156*
Lipp 361 396
Lissauer 57*
Ljubarski 397*
Livingston-Doughty 356*
Loewe 345 196* 277* 397*
Loewen 44 54, 90, 194 253, 300, 414
Loewenthal 396
Lorenz 256*
Mc Loughlin 265*
Lumann 155*
Lunge 338
Lutz 153
Lyncke-Kirchhoff 336*
Lyxhale Ltd. 379*

M.

Macdonald 415
Maatmeijer 57* 66* 72* 236* 256* 316*
Meon 437*
Meon & Burmeister 11*
Marckwald 90, 99, 184 196 282, 280

Seite
Marcusson 251 264, 274 291 314
Marino 19*
Marke 197*
Markus 108* 490*
Marschner 112
Martens 262
Martin 436
Materialprüfungsamt 69 464, 490
Matthews 411*
Meske 108*
Meister 132
Memmler 115, 381
Merckens 67* 68* 71 255* 360* 374*
Messing 359
Metcalfe 93* 190* 255* 416*
Meyer Felix 15*
Meyer G. 35* 230*
Meyer O 36*
Michell 81* 818*
Mikimoto 324*
Miller 114*
Millwall Rubber Co. 317*
Misbeth 387*
Monnier 366*
Morane 73* 198*
Mork 174*
Morton 57*
Möslinger 130 244
Moskow 338
Mostert 11*
Moumimon Deminlhaud 14*
Müller, Robert 36*
Munch 271*
Murphy G H. 36*

N

Neel 317*
Neefe 12*
Nelson 235*
New Eccles Rubber Works 311*
Niederländische Auskunftstelle für Kautschuckhandel und Industrie 140
Nigro 150*
Noe 91* 431*
Noodt 219*
Norman 216*
Nuth 130* 266* 437*

O

Ohlshausen 296
Ohnsorge 318
Oosterzee van 35*
Orange 37*
Ost 452
Ostwald Wa. 310* 437*
Ostwald, Wilh 274
Ostwald, Wo 216 220 231 279 316* 431*
Ott 388*

P

Pope Camie & Co 416*
Pahl 114* 215* 387*
Palmano Fell 457*
Pape 18* 13*
Pardeller 152
Parkin 30* 114*
Passmore 17*
Paulat 83*
Pawlikowski 190* 339* 378*
Pearson 57* 330
Pelenner 411
Pellerin 75*
Pen-Hearn 414
Penn 78*
Perkin 417*
Pelliendin 114*
Pickles 232
Pieper 451*
Pieri 134
Pillet 290*
Plontwe 92* 215* 255* 256*
Pasum Plastikum G m. b. H. 58*
Polenton 90*
Poinet 36* 255*
Pollak 58*
Polony 254*
Pontio 264
Porter 73*
Porteret 216*
Potts 232, 414
Prost 114*
Prowodeld 490*
Pestuchert 156*

R

Rawoudt-Slingerveel 106
Rampichini 61*
Rankin 431*
Raschig 60*
Rausch 32*
Raynaud 511*
Redmore 174*
Reidel 13* 130* 266* 310*
Reko 8, 22 241
Reuber 351
Reynauld 165* 166*
Rheinische Kunstseidefabrik 114* 256* 378*
Rheinische Linoleumwerke 275*
Richardson 9*
Rieden 55
Riegler 235*
Rimpel [illegible]
R. M. D. Syndikate 436*
Roberts 419*
Roth 152
Roh 360*
Rossmiel 65* 216* 437*
Rosenthal 348*
Rousset 155
Rowe 216*
Roybier 317*
Rubber Subst Ltd. 388*
Rudel 114*
Rütgerswerke-A.-G 11* 437*
Rusch 352

S

Sadlon 416*
Sandmann 420
S A Nouvelle l. Oyonnite 165*
Sauer 91* 431*
de Saeversac 255*
Scammell 255*
Schaer 73
Schall 141 331 381 391 411
Scherer 440*
Schereschewsky 282
Schidrowitz 54 55 194 435
Schleifer 360* 437*
Schlapke 455*
Schliemann 230*
Schlossberg 235*
Schmidt 214
Schmitz 414
Schneeberger 34*
Schoop 154
Scholl 453
Scholz 72*
Schreckenbach 268
Schück 214
Schütze 350*
Schulte im Hofe 55
Schulz, W 153
Schwalbe 153 452
Schwartz 232, 337
Schwarzberg 65* 92* 258*
Scott 135* 174* 113, 195, 330, 514
[illegible] 148
Seidel 315
Seidl 194
Seigle 73* 237*
Seitz 90*
Seith 130
Sichling 70
Siebel 397*
Siegerson 236*
Siemens-Halske 16*
Silberrad 414
Snow 90*
Soc. an. Fabrication Soie Chardonnet 165*
Soc. an. [illegible] Chimie Industrielle 168*
Soc. anon. Commerce et Industrie Caoutchouc 397*
Soc. des Colles et Gélatines françaises 158*
Soc. an. Le Celluloid 34*
Soc. an. hongroise Soie Chardonnet 75*
Soc. franc. Tourit et Caoutchouc 316*
Soc. fr. Manuf. Meiaés 456*
Soc. franç. Vianney 56* 276*
Soc. Les fils Pinay 174*
Spence 55, 56, 113, 194, 195, 213, 248, 285, 308, 330, 397 414
Stactow 232
Starke & Co. 107*
Staudinger 336
St. Blanchard & Cie 81*
Steinitzer 100* 277*
Stephan 300*
Stercke 108*
Stern 155, 397 414
Stevens 194, 196, 397 435
Stich 441 461
Stimper 276*
Stockdale 436
Stocker 16*
Stockhausen 308*
Stoneham 61*
Strange 134* 307* 511*
Subate 411*
Sheren 81
Summers 264*
Surridge 174*
Sutton 277*

T

Tarver 150* 316*
Taussig-Wolf 156*
Taylor 316* 387*
Terisse 90*
Terry 134
Thame 395*
Theobald 315
Thompson 479*
Therold 295*
Thorn 7, 81 83
Thorpe 156* 174* 417*
Tolhien 437*
Triester Reisschälfabrik 57*
Turcol 156* 256* 437*
Tussaud 92*

U

Uebel, Gebr 16*
Ulrichs 114, 117

V

Vereinigte Glanzstoff-fabriken A.-G 7* 15* 115, 173* 236* 255* 275* 377* 398* 411* 456*
Vereinigte Kunstseidefabriken Kelsterbach 91* 114* 156
Vernet 254, 307 414
Vernon 136*
Vryder Dunnhausen 398*
de Vilers 175*
Vungantu, Guget 96* 156* 277* 436*

W

Wachler 55
Wahlen 416*
Walker 174, 316*
Wallace 436
Walter 119, 432
Walther 115*
Wauer 232
Wawrziniok 415*
Weber Dentzmann 81* 336*
Webster 126*
Weerts 192* 306*
Weichmann 240
Weidmüller-Heer 17*
Weigelt 437*
Wentzel 301 120
Werner 17*
Wernicke 309
Whipple 234*
Whitley 265*
Wichelhaus 339
Wicke 387
Wilcox 81*
Wilde 91*
de Wildeman 194
Wildermann 67* 216* 356*
Wilderer 307*
Wilkinson 275*
Williams 56* 156* 114*
Willstätter 232
Wilson 91*
Winkler 56* 120, 150*
Winter 96*
Winterfeld 361
Wirth 17* 72*
Wislocki 300* 510*
Wohl 256* 420*
Wolf-Czapek 134
Worden 208, 377
Woudaire 55
Wright 235* 434
Württemb. Kunstlederfabrik Block 216*

Z

Zitrow 398*
Zilchert 164
Zimmer 463
Zimpel 340*
Zinsser 479*
Zörn 456*

III. Sach-Register.

(Die fett gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

Seite
A

Abfälle der Kunstseide verwerten 75*
Abführvorrichtung für Säure 90
Abwaschbarmachen von Damenwäsche 342*
Albuminkörper gelöste 255*
Alden M R. 41
Altgummi 453
Analyse von Handelsdextrinen 350
Analysen von Kautschukwaren 53
Analyse von Zellulosenitraten 453
Analytische Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks 232
Anlage zur Herstellung von Lacken aus Harzen und Kopalen und zum Kochen von Firnis 309
Anstrich 91*
Anstriche aus Teer 90*
Anstrich für feuchte Wände 112*
Antifriktionsmaterial 90*
Antimonbestimmung in Kautschukwaren 414
Apparate zur Herstellung von Kunstseide 107*
Armierung von Hartkautschuk 105*
Artikel, beständig gegen Säure und Alkali 415*
Asbest, Das Mineralgespinst — 240 295 308
Asbestholz 306*
Asphalt für Lackbereitung 91*
Asphalt-Kautschuk-Mischung zum Photographieren 56
Aufwickeltrommel für Fäden 377*
Ausbesserungsherd 91*
Auslegebände wasserdichte 91* 216*
Auskunftstelle, niederländische für den Kautschukhandel und die Kautschukindustrie 140
Aussichten in der Gummi-Industrie 319
[illegible] Maschine 277*

Seite
Automobil-Bereifungen 184
Acetatseide, aus Kenntnis der neueren — 161
Azetylierung der Zellulose 452
Azetylzellulose-Behandlung 114*
Azetylzellulose, geformte, besser färbbar machen 215*
Azetylzelluloselösungen 61* 255*
Azetylzelluloseprodukte 13*
Azetylzellulose, Schichten und Ueberzüge aus — 330
Azetylzellulose, Viskose Lösungen von — 433*

B
Balata und Kautschuk in Britisch-Guayana 496
Balata zu Kautschukwaren 194
Ballonhüllen und Dichtungsmittel 393
Baukonstruktionsteile 256*
Baumwollfäden, Mikroskopisches Aussehen von — 414
Baumwolle, Sodawirkung auf — 414
Baumwolle, Ueber das mikroskopische Verhalten der — in Kupferoxydammoniak 401, 424 443
Baumwollmehle 414
Baumwollzellulose, Wasser- und Alkali-Einwirkung 452
Baustoffe, wasserdichte 397*
Behandlung von Kohle aus Dumpalmen-Nuß 216*
Behandlung von Oelen und Fetten 416*
Beizen des Hornes 120
Bernsteinersatzmittel und ihre Erkennung 281
Bernsteinstücke zusammenpressen 93*
Bernsteinwirtschaftstätigkeit 390
Bestimmungen für Luftschläuche 194
Bestimmung von Zinnober u. Goldschwefel 55
Betriebsverlegung 430
Bibliotheksgebäude, Vorschriften bei — 420
Bindemittel 13*
Bindemittel für Leder 183* 401*
Blattähnliche Scheiben 350*
Bleichen und Trocknen von Nitrozellulose-Kunstseide 111
Bleichlehre 415
Bodenbelag 155*
Bohnermassen 119
Brechen kautschukhaltender Pflanzen 216*
Bromderivate des Kautschuks 395
Bromierung des vulkanisierten Kautschuks 337
Buchbinderleinwand, Fabrikation der — 326
Bücherbesprechungen 119, 134, 153, 190, 215, 214
293, 336, 377 451

C
Chlorathydratmethode 38
Cuprammoniumlösungen 55*

D
Dachdeckmittel 264*
Deckschicht 450*
Dehnbarer Stoff aus Kautschuk 215*
Denitrieren von Kunstseide 154*
Denitrierung von Nitrozellulosefäden 111
Deutsche Kautschuk-Industrie, Entwicklung der — 253
Deutschlands auswärtiger Handel mit Kunststoffen 18, 37 15
Devulkanisierung von Kautschuk 316*
Dimethylbutadien 120* 300*

E
Ebonit 356*
Ebonit aus Kautschuk, Schwefel u. Graphit 310*
Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Kautschuk 231
Eiweißverbindung, gehärtete 255*
Elastizitätserhöhung 393*
Elastizitäts- und Festigkeitserhöhung von künstlichen Fäden 190*
Elastische Masse 92*
Elastische Masse aus Gelatine 215* 257*
Elastische Produkte 255*
Elastisch-plastische Massen aus verdickten Oelen 11*
Elastische Radbereifung 56*
Elastischer Schaum aus Kautschuklösung 258*
Elastische schwammige Masse 356*
Elastisches Mittel 156*
Elastisches Material aus Kautschuk 453*
Elastische Ueberzüge 413*
Elaterit 350*
Entfernen von Fremdstoffen aus Kautschuk 315*
Entharzung von Kautschuk 196
Entkupfern von künstlichen Fäden 14*
Entschwefeln von vulkanisierten Gummiabfällen 260*
Entschwefelung von Kautschuk 356*
Entzündung von fettigem Altpapier 314
Ersatz für Fensterglasscheiben 150*
Ersatz für Fischbein 187
Ersatz für gekochtes Leinöl 416*
Ersatz für Glas, Zelluloid etc. 318*
Ersatz für Goldschlägerhaut 318
Ersatz für Leder, Kautschuk etc. 255*
Ersatz für Roßhaare 450*
Ersatzmaterialien für Hartgummi 35
Erzeugung von Metall- und Farbenmustern 380*
Extrahieren des Naturgummis aus Kautschukabfällen 72*

F
Fabrikation der Gummidrähte und Kabel 55
Fabrikation der Gummischwämme 104
Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren 301 320
345, 372, 390, 404 427
Fachberichte des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 196
Fasern, Gegenstände aus — 270*
Fäden aus Zellulose-Kupferoxydammoniaklösungen 114*
Fäden, Bänder und Filme aus Zellulose 91*
Fällbäder, alkalische für Zellulosefäden 34*
Färben von künstl. Fäden durch verschiedene Farbgehalten 355*
Färben beim Brünieren von Knochen etc. 150*
Färben von Bernstein 380
Färben von Elfenbein 100
Färben von Fäden aus Zellulosefettsäure-Estern 16*
Färben von Kunstseide 260
Färben von Papierstoff 415
Färbung des Rohgummis 104
Färbung von Zellulose-Nitraten mit Dimethylanilin 119
Farbenphotographie, Ein Kapitel aus der — 222
Fasermassen, Verarbeitung 34*
Fasermaterial 451*
Federkiele, Stäbe aus — 470*
Fett- oder wachsartige Massen 416*
Feuchtigkeitsanzeiger 250*
Film-Herstellung 316*
Film, Nicht entzündbarer durchsichtige 310*
Films aus Acetylcellulose 57*
Films aus Zelluloseacetat 340*
Films, kinematogr. Verwendung von 33
Films, unentzündbare 55* 72*
Firnis 104* 397*
Firnis aus Linoxyn 118*
Firnis für Ballonhüllen 455*
Fischbeinersatz 234*
Flachpresse für Linoleum 276*
Folien und Platten aus Acetylcellulose 91*
Formen zu Prägezwecken 114*
Formbare plastische Massen 416*
Formeinrichtung zur Herstellung von inlaid Teppichen aus Linoleum 185*
Formen von Absätzen aus Kautschuk 439*
Formen des Elfenbeins 220
Formen von Kautschuk 458*
Formmassen 451*
Formylcellulosen-Darstellung 173*
Füllmasse, elastische für Reifen etc. 13*
Füllmasse für Fahrzeugbereifung 340*
Füllmaterial für Reifen 417*
Füllmittel 14*
Füllstoffbestimmung in Gummimischungen 337
Füllstoffe in Kautschukmischungen 231
Füllung von Luftschläuchen 411*
Fußbodenbelag 51* 338*

G
Galalith, das — und seine Verarbeitung in der Kammfabrikation 55
Gasballons, Veränderung von Wasserstoff in — 214
Gefährdung der Arbeiter durch nitrose Gase 111
Gefäßstöpsel 77*
Geformte Artikel 219*
Geformte Gegenstände aus Kondensationsprodukten 417*
Geformte Körper 255*
Gegenstände aus hartem Gummi 416*
Gegenstände aus gepulvertem Gummiabfall 276*
Gegenstände aus Kautschukpulver 317*
Gegenstände aus pulverisiertem Altkautschuk 198*
Gegenstände mit Glanz 116*
Gelatineherstellung 451*
Gelatinepapiere 427*
Gelatine plastisch machen 156*
Gemische aus Kautschuk und anderen plastischen Massen 158*
Gesetze und Verordnungen 58, 93, 130, 159,
200, 220, 450
Gießen von Geweben 265*
Glanzstoff-Kunstseide 151
Glimmer-Behandlung 155* 255*
Golfbälle überziehen 39*
Grammophonplatten-Masse 56*
Gummiabfälle einweichen 396*
Gummiblasenherstellung 207*
Gummi-Ersatzmittel 58
Gummibälle mit Talkum bestäuben 197*
Gummi für Wagenreifen 38*
Gummigegenstände aus geätzten Gummiplatten 154*
Gummischuhe 190*
Gummischuh-Teile 277*
Gummistoff 318*
Gummistoff oder Kunstleder 154*
Gutachten, gerichtliche — der Berliner Handelsvertretungen 102
Guttapercha, die — ihre Gewinnung u. Verwendung in der Seekabelfabrikation 7, 31
Guttapercha ähnliche plastische Masse 439*
Guttapercha- u. Kautschuk-Expedition 279

H.
Haarschmuck-Gegenstände 219*
Häutchen auf Firnissen etc. etc. 100*
Häutchenprobe für Rohgummi 56
Härtbare Masse 156*
Haltbarmachung von Kupferoxydammoniak-Zellulose-Lösungen 114*
Handelsbeziehungen Deutschlands zu Kanada und den Vereinigten Staaten 116
Handelsvertrag, der neue deutsch-schwedische — 257
Handelsvertrag zwischen Deutschland und Japan 418
Hartgummi-Ersatz 253
Hartharz-Herstellung 30*
Harzextraktion aus Kautschuk 414
Harzextraktion aus Rohkautschuk 360* 457*
Harz für Papierfabrikation 314
Harzlösungen 410*
Harzextraktion aus Holz 307*
Harzstoff 399*
Harzstoff aus Holzstoff 415*
Hautleim-Gewinnung 339*
Heißvulkanisation 284
Heißvulkanisation, Methoden der — 284
Heißvulkanisation, Theorie der — 231
Hochglanzgelatineperlen 17* 92*
Hohlkörper aus Gelatine 11*
Holzähnliche Stoffe, tiefgemusterte Gegenstände aus — 186*
Holzbrett-Artikel 73*
Holzersatz 73*
Holzperlen 320
Holzstoff-Bleicherei 150
Hornartige Massen 90* 92* 156* 206* 356* 437*
Hornabfälle, gefärbt 350*
Hornersatzstoffe aus Kasein 310*
Hornscheiben 168*
Hydrozellulose 452

J
Japanische Konkurrenz 115
Japanische Leder- und Oelpapiere 186

I
Inkrustationen, metallische 467*
Internationale Kautschukausstellung in London 190
Isolierband, gummiertes 130

Digitized by Google

Seite
Isolierlacke 112
Isoliermasse 87*
Isoliermasse für Dampfkessel 140*
Isoliermaterial 216*, 235*
Isoliermaterial aus Torf 78*
Isoliermaterial, widerstandsfähiges 274*
Isoliermittel der Elektrotechnik 382
Isopren aus Terpenalkoholen [illegible] 311

K.

Kabel-Industrie 316
Kälte in der Kautschukindustrie 118
Kaltvulkanisation 104, 244
Kaltvulkanisation, Theorie der — 231
Kämme, [illegible] 437*
Kämme, Herstellung von — 458
Kammfabrikation, Masse für — 176*
Kammstücke aus Horn 90*
Kasein, das — in seiner Bedeutung für die chem.-techn. Industrie unter besonderer Berücksichtigung der Fabrikation plastischer Massen 94
Kasein-Masse 216*
Kaseinmasse, bildsame 210
Kaseinmassen, Gegenstände aus — 417*
Kaseinmassen, Platten aus — 340*
Kasein plastisch machen 275*
Kaugummi 74*
Kautschukabfälle devulkanisieren 77*
Kautschukähnliche Körper 155*
Kautschukartige Masse 102*
Kautschukartige Substanzen 451*
Kautschukähnliche Masse 93*, 165*, 174*, 213*, 239*, 258*, 270*, 330*, 350*, 390, 410, 437*, 457*
Kautschukähnliche Masse aus tierischen Stoffen 419*
Kautschukangebot und -Verbrauch 435
Kautschuk aus Isopren 17*
Kautschuk aus Pflanzen auf trockenem Wege 435*
Kautschuk-Ausstellung, II. Internationale in London. Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der — 321, 364, 388
Kautschukbefestigung auf Metall 457*
Kautschukbehandlung 345*, 390*
Kautschukbestimmung als Tetrabromid 95, 173, 214
Kautschuk-Bestimmung, Einfluß des Proteins bei der — 130
Kautschukbestimmung in vulkanisierten Gummiwaren 118, 172
Kautschukbestimmung, Zersetzung des Bromids durch Salpetersäure 173
Kautschuk, Elektrizitätsempfindlichkeit des — 38
Kautschukentharzung 64
Kautschukersatz 15*, 74*, 92*, 135*, 156*, 457*
Kautschukersatz aus Sojabohnenöl 77*
Kautschukersatzmittel Peotal 451
Kautschukersatz- oder Füllmittel 37*
Kautschuk-Ertrag 457
Kautschuk-Extraktion 316*, 479*
Kautschukfabrikation, [illegible] — 78*
Kautschukfarben 19*
Kautschukfelle 71*
Kautschukfrage, zur — 183
Kautschukgegenstände mit Verstärkungseinlage 457*
Kautschukgegenstände mit Zellen 198*
Kautschuk, gereinigter 435
Kautschuk-Gewinnung 90*, 175*, 440*
Kautschukgewinnung am Amazonenstrom 298
Kautschukgewinnung in den Kolonien 151
Kautschuk, heißvulkanisierter 55
Kautschukharze 181, 204, 314
Kautschukharze, zur Kenntnis der — 311
Kautschukherstellung 150*, 254*, 338*
Kautschukindustrie, die technische Entwicklung und Fortschritte der — 400
Kautschukindustrie, die deutsche — 137
Kautschukindustrie, Lage der — 404
Kautschuklieferung 155*
Kautschuk, Leimigwerden von — 331
Kautschuklösungen, Kenntnis der — 473
Kautschuk-Milchsaft aus Pflanzen 75*
Kautschuk-Milchsaftbehandlung 448*
Kautschukmischung, Gewinnung von — aus Manihot Glaziovii 451
Kautschukmischungen, Bestandteile von — 436
Kautschuk mit Einlage 170*
Kautschuk mit Fermenten behandelt 417*
Kautschukplatten aus geplättetem Kautschuk 274*
Kautschuk, Präzipitation des — im Latex 53
Kautschukpflanzungen, mechanische und neuere Fällvorrichtungen für diesen Zweck 361
Kautschukreinigung 174
Kautschukschläuche dichten 457*
Kautschuk, schwammförmiger 255*, 430*
Kautschuk-Schweißblätter 197*
Kautschuk, synthetischer 44, 85, 112, 136, [illegible]
Kautschuk-Tetrabromid 134, 137
Kautschuk-Trennung von Harz 57*, 174, 197, 218*
Kautschuk, Ueber Einwirkung von Chromylchlorid auf — 213
Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzstoffe 408, 430, 473
Kautschuk und seine Prüfung 133
Kautschuk-Verbesserung 316
Kautschukverbrauch, Ausdehnung des — 210
Kautschuk, Versuche zur Ermittlung des Wertes von — 253
Kautschukversorgung, Quellen der — 435
Kautschukwarenherstellung 197*
Kautschukwaren, Einwirkung von Wärme und Kälte auf — 231
Kautschuk-Wertbestimmung 53*
Kautschuk, Wirkung des Bleioxyds bei Heißvulkanisation des — 214
Kautschuk, zellenhaltiger 307*
Kesselpresse 134
Kieselsäure-Ausscheidungen in Kämmen 59
Kinematographie 134
Kinematographen-Films 101, 120, 158*
Kinematographenfilms, unentflammbarer 174*
Kitt, feuerbeständiger 91*
Klebemittel für Linoleum u. Wachstuch 420
Klebemittel, in kaltem Wasser unlösliches 10*
Klebe- u. Anstrichmittel 162
Klebmasse 419*
Klebrigwerden von Rohgummi 98, 414
Klebstoff 91*
Klebstoffe 91*
Klebstoff für Zigaretten 110
Klebstoff für Vulkanfiber 240
Klebstoffpräparat 91*
Klebstoffschichten 74*
Knöpfe aus Dumpalmen-Nuß 437*
Knöpfe aus Harzen 457*
Koagulieren von Pflanzen-Milchsaft 114*, 397*
Koagulierung des Kautschuks 194, 317*, 338*
Koagulationsmittel für Kautschuk 250
Koagulieren mit [illegible] 251
Koagulierungsverhinderung 457*
Körper für Lack- und Isolationszwecke 302*
Körper, säure- und feuerbeständig 232*
Kohlenwasserstoff der Butadien-Reihe u. künstliche Kautschuke daraus 416
Kolloidfällung 458*
Kolloidchemie, Grundriß der — 215
Kolloidchemie des Kautschuks 231
Kolloide filtrieren 120
Kolloid-Körper 75*
Kondensationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd 56*, 174*, 215*, 255*, 350*, 437*
Kondensationsgemisch, gehärtetes 417*
Kondensationsprodukte härten 416*
Kondensationsprodukt herstellen 415*
Kongresse u. Ausstellungen 105, 120, 290, 363
Kondensatoren, dünnschichtige. Verfahren zur Herstellung 141
Korkisolierung 111*
Künstliche Baumwolle 452*
Künstliche Fäden aus Zellulose 74*, 254*, 338*
Künstliche Fäden durch Fällen mit [illegible] 274*
Künstliche Fäden, Herstellung solcher — 34*
Künstliche Fäden mit erhöhter Festigkeit 202*, 294*, 440*
Künstliche Fäden, Verbesserung von — 3*
Künstliche Fäden und Films 91*, 111*
Künstliche Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 16*
Künstliches Fischbein 252
Künstliche Früchte 362
Künstliches Glas 300
Künstliche Gewebe 302
Künstlicher Gummilack 91*
Künstliches Haar 250*, 272
Künstliche Herstellung von Gummi 174*
Künstlicher Jet 92*
Künstlicher Kampfer 341, 363
Künstlicher Kautschuk 17*, 215*, 233*, 254*, 340*, 350*, 306, 393*, 414, 417*
Künstlicher Kautschuk aus Sojabohnenöl 457*
Künstliches Leder 91*
Künstliches Leder und Lederpappe 302*
Künstliches Leder mit trocknenden Oelen hergestellt 152
Künstliche Peche und Asphalte 431, 447, 471
Künstliche Perlen 269*
Künstliche Platten 92*
Künstliche Schwämme 53*
Künstliche Seide 114*
Künstliche Seide aus Fleisch 230
Künstliche Seide aus Kollodium 416*
Künstliche Seide aus Milch 254*
Künstliche Seide aus Zellulose-Acetat 354*
Künstliche Seide, Herstellung von — 15*, 265*
Künstliche Seide, verbesserte Herstellung von — 416*
Künstliche Seide in Frankreich 458
Künstliches Sohlleder 10*, 190*, 250*
Künstliche Wursthäute 230
Kunsthornmassen 190*, 470*
Kunstdarm: Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie der — 3, 18, 98
Kunsthorn aus Kasein 457*
Kunsthorn Galalith als Schmuck 376
Kunstkorke 118
Kunstleder 78, 93*, 150, 216*, 316*, 416*
Kunstleder, Verfahren zur Herstellung von — 1, 18, 61
Kunstleder oder Lederkarton 366*
Kunstleder- und Buchbinderleinwandfabriken, Ueber — 248
Kunstseide 102
Kunstseide aus Kollodium 360*
Kunstseide, die — in der Textilindustrie 105
Kunstseideabfälle und ihre Verwertung 302
Kunstseidenarten, Unterscheidung von — 112
Kunstseidefabrikation in Rußland 318
Kunstseidefäden 330*
Kunstseidenindustrie und die — 456
Kunstseide-Industrie, Analytische Untersuchungsmethoden in der — 161
Kunstseiden-Industrie, Entwicklung der — in den letzten Jahren 188
Kunstseiden-Industrie, Neuerungen in der — 364
Kunstseidenstoff 298
Kunstseide-Herstellung 174*
Kunstseidenfabrikation: Bleicherei, Reinigung und Mercerisation in der — 302
Kunstseide, Die Färberei der — 204
Kunststoff-Industrie in Berlin 456
Kunststoffe, lichtempfindliche 5, 98
Kupferammoniumzelluloseverbindungen 74*
Kupferoxydammoniaklösungen 143, 276*
Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, Verspinnbarkeit — 355*, 376*

L.

Laboratoriumsbuch für Industrie der Oele und Fette 274
Lackbehandlung 90*
Lacke, Herstellung von — aller Art, ausschließlich der Zelluloidlacke 381, 391, 410
Lack, Farbe der — 154*, 302*
Lack- oder Firnisersatz 157*
Lackmaterialien für Fabrikation von weißem Wachstuch 140
Lederimitation 114*, 307*
Leim aus Knochen 456*
Leim aus Leder 416*
Leim für ziehende Massen 74*
Leim, Ersatz für Leder-, Knochen- und Knorpel — 104*
Leimigwerden von Rohgummi 98
Leim und Anstrichmittel 74*
Lederglättung 91*
Leinölfirnis-Ersatz 240

Digitized by Google

Seite

Lichtechtheit der Farben 109*
Linienraster für Farbenphotographie 160*
Linkrusta, Herstellung von — 135*, 154*
Linkrusta-Linoleum 135*
Linoleum 110
Linoleum-Analyse 152
Linoleum aus festem Holzöl 438
Linoleumdeckmasseschichten, Flecke durch verschieden gefärbten — 130*
Linoleum-Ersatz 104
Linoleum, Fabrikation des — 152
Linoleumfabrikation und Feuergefahr 145
Linoleum, Innenschichten 152
Linoleumfirnis 137*
Linoleum, Herstellung 109*, 437*
Linoleum-Inlaid-Strip 286
Linoleum, Inlaid — mit scharf begrenzten Mustern 470*
Linoleumkitt, billiger 153
Linoleum-Linkrusta-Herstellung 254*
Linoleummasse, gefärbt mittels organischer Farbstoffe 15*
Linoleummosaik, Rahmenform für — 190*
Linoleum, Musteraufdrucke mit Clichés 154
Linoleumprodukt 254*
Linoleum, schwer brennbar 15
Linoleumsatz, Ueber die Wirkung von Kalk, Magnesia und Zinkoxyd im — 326
Linoleumzementherstellung 81
Linoleumzement, Ueber den Reifungsprozess des — 168
Linoleum, Zur Geschichte des — 12
Linoxyn, Auflösung 415*
Linoxyn, Herstellung 97*
Linoxyn, Technische Herstellung des — 42
Linoxyn, Ueber Jodzahlen des 152
Literatur über synthetischen Kautschuk 337
Löslichen Pyroxylinprodukt 79*
Lösungsmittel für Pyroxylin 114*, 310*
Lösungsmittel für Zellulose, Neue — 258
Lösungen von Kopalen in Oelen 80*
Lösungen, Kupferoxydammoniak-Zellulose 114*
Luftschläuche für pneumatische Werkzeuge 194

M.

Maisin 116
Maschine für Kautschukbälle 317*
Maschinen für die Kautschukfabrikation 194, 254, 414
Maschine für Linkrusta-Linoleum 135*
Maschine für ungewebte Schläuche 41*
Maschine zum Ausstanzen von gelochten Plättchen 310*
Maschine zum Bedrucken etc. von Kämmen 155*
Maschinen zum Mischen und Mahlen von Kautschuk 405, 490
Maschine zum Pulverisieren v. Kautschuk 2[illegible]
Maschine zum Schneiden von Kautschukringen 232*
Maschine zum Schneiden von Kautschukscheiben 256*
Maschinen zum Waschen v. Kautschuk 321, 435*
Maschinen zum Zerreiben von Kautschuk 235*
Maschine zur Herstellung dünner Bänder aus plastischen Stoffen 110*
Maschine zur Herstellung von Fischbein aus Federkiel 108*
Maschinen z. Herstellung von [illegible] 271*
Maschine zur Herstellung von Kautschukbällen 232*
Masse 195, 210*, 216*, 21[illegible]
Masse als Bindemittel 418*
Masse aus Pyroxylin 78*
Masse aus Stärke 73*
Masse aus Sumpftorf 73*
Massen aus Zelluloselösungen und Kautschuk 123*
Masse, feuerfeste und wasserdichte 67*
Masse für Buchdruckerwalzen 11*
Masse für Isoliermaterial 430*
Masse für Messergriffe, Isolierkörper etc. 215*
Masse für Polsterungen 21*
Masse für Reproduktion 92*
Masse für Schuhfabrikation 35*
Masse mit Tonerde 316*
Masse, plastische, in großer Hitze nicht schwindende 110*
Masse zum Fensterschaden 356*
Massen zur Polymerisation oder Vulkanisation 437*
Masse, zelluloidähnliche 356*
Masse zum Metallisieren 174*
Masse, widerstandsfähige 255*, 316*
Masse, widerstandsfähige aus Asphalt 236*
Materialprüfungsamts Jahresbericht 434
Material, widerstandsfähiges 436*
Material zum Flicken der Luftschläuche 174*
Mechanische Herstellung von Fächern u. Kämmen 435*
Meerschaummassewaren 150*
Metallgarn-Hyde 215
Metallresinate 165
Metallresinate, Fortschritte in der Herstellung von — 234, 248
Mischsäurebehandlung der Zellulose, Ueber 350*
Mineralkautschukbestimmung 194
Mischungen von Zellulose und Kautschuk 73*
Mischung von Kautschuk und anderen plastischen Stoffen 310*
Modifikationen von Kautschuk etc. etc. 72*
Murac Verwendung 194

N.

National Physical Laboratory 286
Nitrokunstseiden, Schwefelsäuregehalt von — 459
Nitrosite des Kautschuk 268, 337
Nitrozellulose, feuchte 58
Nitrocellulose Industry 371
Nitrozellulose, leichte, prompt. Verfügung betr. — 158
Nigrine, Zur Kenntnis des — 214
Nüsse der Dum-Palme, Entfernung des Fettes aus Artikeln von — 30*

O.

Oberflächenbearbeitung 68*
Oel 307*
Oel- und Fettbehandlung 437*
Oelkautschuk, Herstellung u. Verwendung von — 283

P.

Papierfabrikant, der — 253
Papierfabrikation, Wochenblatt für — 213
Pappe, armierte 455*
Pastellieprozeß 416*
Patente der Patentklasse 39 191, 219
Patentbericht 15*, 31*, 56*, 72*, 93*, 114*, 135*, 154*, 175*, 196*, 216*, 236*, 254*, 275*, 294*, 316*, 336*, 354*, 377*, 397*, 416*, 436*, 454*, 471*
Patentlisten 21, 40, 60, 80, 100, 118, 433
Perlmutter aus Austern 396*
Perlmutterlack 50*
Perlmutterüberzug 41*
Personalien 200
Pflanzenelfenbein 152
Phthalsäure-Ester als Lösungsmittel 17*
Phenolkondensationsprodukt 457*
Phonographenscheibe 356*
Plantagenkautschuk, Sind für — Standard-Handelsmarken notwendig? 486
Plastische Masse 72*, 79*, 114*, 135*, 155*, 196*, 235*, 405*, 416*
Plastische Masse aus Kasein 73*
Plastische Masse aus Kohlehydraten u. Alkalialuminaten 156*, 314*, 417*
Plastische Masse aus Milchquark 356*
Plastische Massen aus Formylzellulose 437*
Plastische oder elastische Massen 196*
Plastische Massen, unentflammbare 15*
Plastische Massen, unentzündbare 54*, 55*, 316*
Plastische Massen, unentzündbare, aus tierischen Eiweißstoffen 150*
Plastische Massen, Vorschläge zur Herstellung — 62, 96, 106, 131, 176, 226, 260, 278, 290, 311, 334, 349
Platten mit Unterlage aus Kapok 18*
Pneumatikum 183
Poliermasse 17*
Prägplatten für Zelluloid 150
Preßbare Massen 12*
Preßbernstein, Schmuck- und Gebrauchsartikel aus — 412
Preßbernstein u. Kopal-Gegenstände aus — 114*
Presse für Radreifen 437*
Presse für Schraubstöpsel 35*
Pressen plastischer Massen 114*
Produkt aus Kautschuk u. Zellulose 216*
Protal 340
Proteine löslich machen 67*
Prüfung eines Kautschukproduktes 208
Prüfung von Kautschukprodukten durch das Materialprüfungsamt 400
Prüfung, technische — des Kautschuks u. der Balatasorten im Materialprüfungsamt 282
Pulverisierung von vulkanisiertem Kautschuk 310*
Puppenköpfe 255*
Pyroxylinverarbeitung 114*, 235*

R.

Raffinieren harzhaltigen Kautschuks 173
Rechnerzurückbehaltung u. Aufrechnung beim gewerblichen Arbeitsvertrag 114
Rechtsstreite 18, 170
Referate 34, 111, 130, 151, 172, 194, 211, 231, 251, 274, 293, 314, 335, 352, 374, 394, 414, 433, 452, 477
Regenerieren von Kautschuk 11*, 36*, 54*, 57*, 72*, 73*, 146, 196*, 216*, 235*, 255*, 374, 457*, 477
Reiner Kautschuk etc. 92*, 112*
Reinen Kautschuk aus Rohprodukt 30*
Reinigung von Kautschuk 31*, 175*, 437*, 455*
Reinigung von Kautschuk durch Gummon 350*
Reinigen von vulkanisiertem Gummi 155*
Reklamezettel 35*
Röhrchen für künstliche Blumen 67*
Rohgummi und seine Bewertung 337
Rohkautschuk-Behandlung 72*, 155*, 436
Rohkautschuk, Harzgehalt von — 136
Rohkautschuk-Untersuchung 194
Rohkautschuk-Zerlegung 31*
Rohre aus Asbest und Sand 437*
Röhrenförmige Gegenstände aus Asbest u. Kautschuk 316*
Rohkautschuksorten, Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher — 185, 209

S.

Schallplattenfabrikation, Ueber — 121
Schallplattenmasse 241
Schellackersatzmittel 290, 437*
Schildpattimitation 92*
Schlauchpresse zur Herstellung von Gummiwaren 154*
Schnallen-Herstellung 155*
Schneckenpresse 316*
Schuhabsätze aus Kautschukabfällen 196*
Schwammprodukt aus Kautschuk 256*
Schwefelbestimmung 30
Seide, Ueber die Verwendung u. Beurteilung der — in der Elektrotechnik 103
Seiden, Unterscheidung der natürlichen und künstlichen — 129
Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben 434
Sicherheitslampe, elektrische 400
Silundum 300
Soie artificielle et sa fabrication 274
Spinndüse für überzogene Fäden 276*
Spinndüsenherstellung 255*
Spinnen künstlicher Seide 277*, 296*, 337*
Spinnen von Kunstseide und Glänzendmachen von Naturseide 136*
Spinnlösungen für Kunstfäden 74*
Spinnlösungen, haltbare — für Kunstfäden 437*
Spinnmaschine für künstliche Seide 75*, 196*
Spinnvorrichtungen für künstliche Seide 266
Spinnvorrichtung mit Abstoßvorrichtungen 76*
Spule zum nachträglichen Spannen der Kunstseide 196*
Statistik des Warenverkehrs mit dem Ausland 17
Staubbindende Masse 255
Stahlkörper, Aufnahme in Spezialtarif 170
Stoffe von hoher Widerstandsfähigkeit 235*
Stöpsel aus Kautschuk 434*
Streichpflaster aus Leder 30
Struktur der [illegible] 31
Sulfurieren, Alkalisalze der Sulfosäuren, Entsäuern 338

Digitized by Google

T

Seite

Tarifberatung über Kunstseidenabfälle 178
Tarifierung von Holzmehl 178
Tarifierung von trockener Flockencellulose 157
Technische Notizen 58, 80, 98, 118, 140, 160, 180, 240, 260, 278, 300, 320, 340, 360, 420, 438, 460
Terpentinöl-Ersatzmittel 439
Terpentinölzersetzung durch glühende Metalle [illegible] 318
Thermische Phänomene beim Kautschuk 357
Thermoplastische Massen 75*
Torf-Blöcke 57*
Torfmasse 15*
Transport von Gummi-Artikeln 379
Trocknende Öle 102
Trocknen der Öle. Theorie des — 102
Trocknen und Räuchern von Kautschuk 257*
Tränken von Stoffbahnen 236*
Talk, über gefälschten — 62

U

Ueberziehen der Innenwandung von Schläuchen 164*
Ueberzüge, Herstellung glatter oder gemusterter auf geeigneten Unterlagen 18*
Ueberziehen von Geweben mit Kautschuk 108*
Ueberziehen von Kacheln 240*
Ueberziehen von Stahlbändern [illegible]
Ultramarin, Ueber ein neues — 151
Umbildung organischer Substanzen 318*
Umschau 96, 117, 182, 380
Undurchdringlichmachen poröser Körper 106*
Unterlage zur Herstellung von Häutchen 207*
Untersuchungsmethoden, Chemisch-technische 138
Unterscheidung des Para- und Ceylon-Kautschuks von anderen 241
Unterscheidung von Naturleder u. Kunstleder mit [illegible] 438

V

Vakuumapparat zum Trocknen von Gummi 338
Variabilität der Plantagen-Kautschuke 194
Veränderungen von vulkanisiertem Kautschuk 58
Veredelung des Horns, Elfenbeins, Schildpatt, der Knochen u. Perlmutter 128
Verbesserung von Textilgeweben 270*
Verbundgläser 290*
Verbundgläser, Herstellung 275*
Verdrängungsverfahren für Schießwolle 415
Vergiftung durch mit [illegible] Garn 181
Verhandlungen der Kautschuk-Kommission des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees 138
Vereinigung von Teilen aus Glas und Metall 15*
Verpackung von Nitrocelluloselösungen 34*
Verstärktes Glas 92*
Viskose, gereinigte 161, 254*
Viskose-Herstellung 34*
Viskose geschmeidig machen 458*
Viskosität der Kautschuklösungen 234
Viskosität der Zelluloselösungen 452
Viskosität von Gummi u. Lösungen 54, 56
Viskosität u. Koagulation von Kautschuklösungen 56
Vulkanisation des Kautschuk 196, 237, 356*
Vulkanisationsproben 414
Vulkanisationsprozeß, Erklärung des — 36
Vulkanisationstheorie des Kautschuks 48, 254, 270, 336
Vulkanisier-Apparat 458*
Vulkanisieren bestimmter Flächen von Kautschukkörpern 438*
Vulkanisierpresse 355*
Vulkanisiereinrichtung, tragbare 317*
Vulkanit 357*

W

Wachstuch-Fabrikation, Kobaltsikkative für — 400*
Wachstuch u. Linoleum, Glanz auf — 25*
Wachstuch und Kunstleder 434
Waschflüssigkeiten, Verwertung von 457*
Waschwalzenanordnung 237*
Wärmeschutzmasse 150*
Wasserdichtmachen von Geweben etc. 438*
Wasserdichtmachen von Leinwand etc. 280
[illegible] 274
[illegible] gepulvertem Kautschuk 317*
Wiedergewinnung bei Denitrierungsbädern 75*
Wiedergewinnung der Alkohol-Aether-Dämpfe 1*
Wiedergewinnung der Dämpfe von Lösungsmitteln 34*
Wiedergewinnung von Kupfer 315*
Wirkung des Bleioxyds bei Heißvulkanisation 184
Wirtschaftliche Rundschau 15, 37, 58, 93, 114, 136, 157, 175, 218, 235, 256, 278, 296, 318, 340, 357, 379, 400, 418, 438, 460
Walze zu hohlen Gummigegenständen 445*
[illegible] bei Kautschukgewinnung 195

X

Xanthogenat, Alkalicellulose 338*
Xanthogenester, gereinigte 458*
Xanthogenester, gereinigte, von Zellulose und Eiweißkörpern 438*

Z

Zeitungskatalog 195
Zellstoff und Papierchemie, Literatur der 183
Zelluloidabfälle 274
Zelluloidähnlicher Stoff 417*
Zelluloid, Aufbewahrung und Verarbeitung 68
Zelluloidartige Masse aus Acetylcellulose 156*
Zelluloidartige Massen 416*
Zelluloid — Ausstellungen 36*
Zelluloidbänder als Bildschichtträger 437*
Zelluloid — Bemalen 458
Zelluloidbetriebe, Ueber Organisation und Statistik der — 441, 461
Zelluloid-Brände, Bekämpfung von — 81, 460
Zelluloid, Durchbrochene Gebrauchsgegenstände aus — 17*
Zelluloid, Erfinder des — 208
Zelluloid-Ersatz 57* 174*
Zelluloidersatz, nicht entzündbarer 155, 236*, 290*, 437*
Zellulose-Ester, Körper aus — 37*
Zelluloidfabriken, [illegible] 320
Zelluloidfabriken, Verhalten bei Bränden 300
Zelluloid[illegible] aus Kupferoxydammoniakcellulose 75*
Zelluloidgegenstände, Versehen [illegible] 274
Zelluloid[illegible] 91*
Zelluloidherstellung 20* 174*
Zelluloidhülsen 276*
Zelluloidkappenaufpressform 17*
Zelluloidlacke, Herstellung von — 201
Zelluloidlager, Grundsätze für die an — (für Zelluloid, fertige Waren und Abfälle) zu stellenden Anforderungen in Preußen 96
Zelluloidmasse 355*
Zelluloidplättchen 174*
Zelluloidstäbchen, Kondensieren und Polieren von — 38*
Zelluloid-Ueberzüge 357*
Zelluloid, Ueber die Fabrikation von — 281, 288, 304, 332, 347
Zelluloid, unentzündliches 36*
Zelluloid-Verarbeitung 274, 315, 453
Zelluloidwarenbetriebe, Verhütung von Bränden 300
Zelluloidwarenfabriken, Die Anlage kleiner 10
Zelluloidwaren, Grundsätze für die gewerbepolizeiliche Ueberwachung der Betriebe zur Herstellung von — und der dazu gehörigen Lagerräume in Preußen 98
Zelluloseacetate, Geschichtliches 452
Zellulose-Acetat-Lösungen 75* 278*
Zelluloseester, zur Kenntnis der — 198
Zellulose, Bestimmungsmethoden der 158
Zellulosederivate 76*
Zellulose[illegible], gefärbte, acidylierte 538*
Zellulose, die Chemie der — 193
Zelluloseerzeugnisse aus Kupferoxydammoniakcellulose 378*
Zellulose-Ester 205*
Zellulose-Ester, gemahlene oder gekörnte 197*
Zellulose-Ester und deren Behandlung 174*
Zellulose-Ester-Verbindung 458*
Zellulose-Fettsäure-Ester 356*
Zellulosefilms 96*
Zellulosefilms, gefärbte 356*
Zellulosegebilde, Herstellung von 36*
Zellulosegebilde, [illegible] — 456*
Zellulosehäutchen 340*
Zelluloselösungen, haltbare — zum Verspinnen 96*
Zellulose-Kautschukmischung 56*
Zelluloselösungen, Herstellung von — 296*
Zelluloseflocken 378*
Zelluloselösungen, Behandlung von 398*
Zelluloselösung, beständige kupferoxydhaltige 404*
Zelluloselösungen, Herstellung von 206*
Zelluloselösungen für Kunstfäden 34*
Zelluloselösungen, konzentrierte 458*
Zelluloseprodukte, unentzündliche 78
Zellulose u. Eiweißstoffe, Gegenstände aus 26*
Zelluloseverbindungen von Acetaten 166*
Zelluloseverbindungen, geformte 316*
Zelluloselösungen viskose, zerstäubbare — 114*
Zellulosenitrat, Verhalten zu Dimethylanilin 452
Zellulose und Pyroxylinverbindung 166*
Zelluloseprodukte, glänzende 276*
Zellulose, Reduzierende Eigenschaften der — 45
[illegible] 70*
Zeresinpapier 290
Zerkleinerungseinrichtung für Kautschukplatten 379*
Zölle, belgische 340
Zollamtliches 153
Zölle auf Kunstseide 256
Zollerhöhungen, französische 455
Zollhandbuch für die Gummibranche 165
Zolltarifangelegenheiten, Erteilung amtlicher Auskünfte in — 190
Zolltarifauskünfte u. Entscheidungen 298, 312, 357
Zolltarif, japanischer 178
Zollschwierigkeiten 274
Zusammenkleben von Faserstoffbahnen 130*

VI. Patent-Berichte.

Deutsche Patentanmeldungen

No	Seite
K. 14 630	320*
K. 14 902	300*, 440*
St. 14 560	300*
St. 14 659	160*
F. 28 111	150*
F. 29 071	200*
F. 30 546	300*
W. 30 584	120*
W. 34 272	430*
W. 34 428	302*
K. 51 496	120*, 360*
M. 36 919	160*

Deutsche Reichspatente

No	Seite
217 558	174*
220 906	92*
223 793	15*
224 142	17*
224 140	17*
224 448	16*
225 134	17*
225 161	16*
225 220	17*
225 252	56*
225 277	56*
225 520	277*
225 681	15*
225 740	35*
226 004	16*
226 035	16*
226 092	16*
226 190	17*
226 510	15*
226 520	15*
226 566	15*
226 567	56*
227 105	16*
227 106	56*
227 314	15*
227 657	90*
227 918	240*
227 959	417*
228 391	15*
228 421	74*
228 620	57*
228 735	56*
228 [illegible]	57*
228 972	34*
228 947	135*
229 504	74*
229 558	57*
229 567	15*
229 587	57*
229 558	57*
230 064	15*
230 145	90*
230 404	405*
230 586	57*
230 409	56*
230 460	91*
230 576	77*
230 711	74*
230 968	74*
231 141	74*
230 390	120*
230 947	91*, 114*
231 147	115*
231 272	115*
231 400	135*
231 392	114*
231 676	105*
231 698	114*
231 890	707*
232 068	704*
232 373	704*
232 582	154*
232 406	154*, 307*
232 506	154*
232 906	730*
232 924	154*, 307*
232 804	704*
233 001	154*
233 002	155*
233 030	106*
233 335	178*, 415*
233 504	232*
233 705	174*
233 558	178*
233 180	215*
233 806	215*
234 024	215*
234 087	275*
234 150	236*
234 151	197*
234 [illegible]	415*
234 502	415*
234 562	255*
234 744	256*
234 806	415*
234 861	254*
235 134	255*
235 160	275*
235 300	275*
235 310	256*
235 [illegible]	254*
235 500	414*
235 [illegible]	150*
235 470	254*
235 579	350*
235 574	346*
235 694	344*
236 [illegible]	277*
236 [illegible]	277*
236 050	416*
236 214	377*
236 013	277*
236 249	416*
236 [illegible]	150*
236 [illegible]	339*
236 277	344*
236 312	300*
236 353	350*
236 [illegible]	300*
236 387	255*
236 [illegible]	377*
236 [illegible]	416*
236 907	350*
236 908	414*
236 942	450*
237 071	270*
237 151	240*
237 152	240*
237 303	120*
237 340	138*
237 341	238*
237 [illegible]	354*
237 [illegible]	450*
237 71[illegible]	278*
237 712	178*
237 743	436*
237 744	455*
237 762	416*
237 [illegible]	40*
237 790	437*
237 816	456*
238 100	391*
238 [illegible]	145*
238 848	411*
238 842	436*, 456*
239 002	437*
239 314	456*
239 294	437*
239 555	150*
239 581	307*
239 673	456*
239 690	479*
239 800	470*
239 701	437*
240 045	456*
240 082	454*
240 127	479*
240 136	470*
240 [illegible]	496*

Englische Patente, 1908

No	Seite
29 296	34*

1909

No	Seite
18 001	356*
18 290	57*
19 067*	34*
19 504	15*
19 053	197*
20 001*	34*
21 050	93*
27 000	57*
22 111	34*
22 218	90*
22 222	35*
22 419	34*
22 503	92*
23 119	35*
23 [illegible]	36*
23 606	156*
23 934	92*
25 106	136*
26 267	90*
26 062	92*
27 130	36*
27 [illegible]	116*, 34*
28 413	134*
29 [illegible]	92*
29 519	114*

1910

No	Seite
[illegible]47	136*
1 601	156*
1 273	90*
1 533	155*
2 400	234*
2 407	215*
3 001	10*
3 414	41*
4 091	255*
4 403	559*
4 404	374*
4 580	15*
4 939	70*
6 519	256*
6 854	255*
6 [illegible]	417*
6 [illegible]	417*
6 [illegible]	417*
6 [illegible]	174*
6 694	277*
7 138	197*
7 153	255*
7 917	310*
7 936	136*
8 561	254*
8 547	316*
8 790	255*
9 403	156*
9 579	165*
9 [illegible]	94*
9 004	92*
9 638	255*
9 696	254*
10 052	437*
10 166	275*
10 211	197*
10 301	310*
10 453	277*
10 734	350*
10 736	215*
11 229	167*
11 675	356*
12 224	437*
12 422	456*
12 [illegible]	410*
13 424	36*
13 128	367*
13 662	174*, 236*
14 241	216*
14 251	310*
14 281	256*
14 304	57*, 136*
14 599	356*
15 254	99*
15 700	75*
16 070	456*
16 353	256*
16 456	765*
16 759	165*
17 212	92*
17 645	255*
17 754	417*
18 174	197*
18 105	417*
18 407	306*
18 900	216*
21 750	306*
22 201	457*
22 176	310*
24 167	417*
25 103	417*
25 534	233*
26 100	410*
26 173	215*
26 167	174*
26 152	306*
27 130	174*
27 539	278*
27 704	457*
27 800	479*
28 155	306*
28 346	417*

1911

No	Seite
411	256*
[illegible]14	307*
1 000	479*
1 395	77*
1 449	355*
1 993	410*
2 412	306*
3 140	450*
4 [illegible]	306*
6 856	307*
7 035	[illegible]
7 [illegible]	510*
7 735	356*
8 318	457*

Französische Patente

No	Seite
395 402 Zus. 12 030	256*
390 087 Zus. 13 041	41*
396 558 Zus. 12 755	57*
397 061 Zus. 13 840	417*
401 614 Zus. 11 930	90*
401 [illegible] Zus. 13 010	310*
403 242 Zus. 11 253	190*
404 307 Zus. 12 800	57*
406 [illegible] Zus. 13 134	156*
409 124 Zus. 11 000	74*
410 092 Zus. 12 543	57*
410 207	75*
410 207 Zus. 12 546	196*
410 652	75*
410 725 Zus. 13 558	310*
412 577	74*
412 [illegible]	57*
412 710	90*
412 797	57*
412 797 Zus. 12 898	57*
412 857	34*
413 220	57*
413 231	96*
413 360	78*
413 425	57*
413 657	57*
413 506	58*
413 671	56*
413 775	55*
413 797	34*
413 900	58*
413 909 Zus. 12 793	57*
413 909 Zus. 14 241	457*
413 932	58*
414 045	74*
414 302	58*
414 518	58*
414 676	56*
414 680	72*
414 759	72*
414 780	135*
414 781	156*
414 782	164*
414 831	72*
414 878	92*
414 177	72*
415 013	72*
415 090	78*
415 517	72*
415 518	72*
415 642	92*
415 809	74*
415 590	78*
415 195	51*
415 196	92*
416 004	34*
416 177	90*
416 303	72*
416 644	74*
416 036	90*
416 752	75*
416 965	73*
417 302	73*
417 565	75*
417 670	34*
417 071	90*
417 851	196*
418 000	174*
418 000	78*
418 090	196*
418 306	75*
418 394	51*
418 543	91*
418 588	156*
418 744	92*
419 061	91*
419 092	91*
419 208	91*
419 241	92*
419 316	92*
419 391 Zus. 13 217	166*
419 554	107*
419 193	156*, 356*
419 726	156*
419 900	156*
419 906 Zus. 13 738	356*
420 010 Zus. 13 738	437*
420 044	156*
421 067	255*
421 090	156*
421 150	156*
421 164	[illegible]*, 156*
421 175	156*
420 197	156*
421 212	156*
420 391	156*
420 543	156*
420 543 Zus. 13 722	356*
420 843 Zus. 14 020	437*
420 855	156*
421 083	166*
421 115	156*
421 005	174*
421 [illegible]	215*
421 354	216*, 233*
421 353	156*
421 423	156*
421 451	216*
421 650	174*
421 877	174*
421 843	174*
421 [illegible]	174*
421 906	476*
422 118	196*
422 118 Zus. 13 713	397*
422 142	174*
422 240	196*
422 246	233*
422 343	234*
422 409	216*, 234*
422 410	216*
422 527	216*
422 565	270*
422 845	216*
423 006	473*
423 183	216*
423 216	256*
423 373	285*
423 459	255*
423 774	285*
423 843	256*
423 869	317*
423 900	317*
423 938	317*
424 044	317*
424 238	346*
424 364	346*

Digitized by Google

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
424 429	189*	429 507	437*	46 036	136*	943 558	116*	983 353	175*
424 755	316*	429 516	436*	46 039	156*	945 129	91*	983 587	254*
424 870	310*	429 573	456*	46 063	114*	945 [illegible]	90*	983 753	307*
424 880	317*	429 841	456*	46 094	114*	955 550	235*	983 791	234*
424 901	316*	430 570	436*	46 370	156*	956 670	236*	983 810	175*
424 987	316*	430 616	457*	46 545	174*	959 620	235*	983 812	175*
425 146	307*	430 008	457*	46 744	216*	959 060	257*	983 814	156*
425 [illegible]	356*	430 139	457*	46 985	216*	960 372	236*	984 240	356*
425 609	437*	430 232	457*	46 065	210*	960 979	86*	984 758	331*
425 846	356*			46 591	216*	961 [illegible]	235*	986 102	234*
425 900	306*	**Schweiz. Patente**		47 234	235*	961 [illegible]	235*	986 502	307*
425 965	205*	47 206	85*	47 237	235*	[illegible]	90*	986 661	255*
426 112	437*	47 671	73*	47 239	235*	[illegible]	96*	986 285	236*
426 436	305*	47 824	73*	47 [illegible]	237*	[illegible] 877	236*	986 424	236*
426 451	350*	48 231	73*	47 244	285*	963 606	91*	988 616	236*
426 457	357*	48 536	73*	47 333	255*	[illegible]	236*	[illegible]	357*
426 595	356*	48 879	174*	47 418	254*	964 193	36*	990 225	307*
426 871	307*	48 858	156*	47 556	256*	964 604	210*	990 232	307*
426 914	437*	48 108	174*	47 601	256*	964 964	216*	991 237	307*
426 957	375*	49 014	174*	47 674	256	965 098	[illegible]	992 092	316*
427 012	356*	50 079	356*	47 675	256*	[illegible] 187	256*	993 067	316*
427 175	356*	50 483	307*	47 079	256*	965 279	95*	994 291	307*
427 178 Zus. 13 978	1[illegible]*	50 641	457*	47 776	256*	966 314	254*	991 [illegible]	357*
427 193	457*	50 845	417*	47 889	356*	966 567	95*	[illegible]	417*
427 224	417*	40 763	356*	48 064	316*	967 099	241*	991 841	316*
427 258	417*			48 245	356*	968 355	36*	992 256	416*
427 503	436*	**Österr. Patente**		48 523	356*	967 837	91*	992 49[illegible]	457*
427 534	416*	42 438	73*	48 642	416*	969 064	73*	993 465	357*
427 709	306*	42 870	73*	48 053	307*	969 202	73*	995 025	416*
427 804	356*	43 584	73*	48 099	416*	969 431	91*	993 922	416*
427 810	306*	43 690	17*	48 113	417*	969 458	74*	995 237	417*
427 818	456*	43 463	73*	49 002	427*	970 541	91*	995 783	457*
427 818 Zus. 14 044	456*	43 575	91*	49 170	156*	97[illegible]12	91*	996 101	416*
427 879	356*	43 940	114*	49 051	457*	972 [illegible]	174*	997 047	456*
428 069	356*	43 912	91*	49 088	457*	972 301	156*	997 234	416*
428 179	436*	44 147	30*	49 097	457*	977 521	174*	998 474	456*
428 423	306*	44 183	136*	49 707	456*	978 683/978 684	156*	998 675	456*
428 408	436*	44 085	73*	49 853	457*	978 68[illegible]	174*	998 950	356*
428 409	416*	44 707	73*	50 231	457*	978 878	174*	999 020	458*
428 500	436*	44 778	73*			979 144	156*	999 100	457*
428 884	460*	44 898	73*	**Vereinigte Staaten Patente**		975 902	175*	999 410	456*
429 701	356*	45 412	92*			[illegible] 258	173*	999 819	456*
429 951	437*	45 504	92*	[illegible] 989	216*	980 815	156*	1 000 508	456*
428 808	356*	45 509	92*	[illegible] 900	216*	981 507	156*	1 000 791	456
428 530	457*	45 753	30*	939 292	216*	981 574	174*		
429 195	436*	45 704	91*	941 585	216*	982 962/962 964	336*		
429 262	437*	45 888	126*, 208*	943 161	216*	983 167	338*		

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. **Paul Alexander** (Berlin), Dr. **Leo Baekeland** (Yonkers), Professor Dr. **M. Bamberger** (Wien), Dr. **Ludwig Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. **Ernst Berl** (Tubize), Professor **Max Bottler** (Würzburg), Professor Dr. **E. Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. **Rudolf Ditmar** (Graz), Dozent Dr. **Karl Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. **Arthur Eichengrün** (Berlin), Dr. **H. Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister **M. Gerstmayer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. **Alois Herzog** (Sorau), Professor Dr. **F. W. Hinrichsen** (Berlin), Direktor **Julius Hübner** (Manchester), Professor Dr. **A. Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. **O. Kausch** (Berlin), Dr. **Arthur Klein** (Pest), **Arthur D. Little** (Boston), Dr. **J. Marcusson** (Berlin), Professor Dr. **W. Massot** (Krefeld), Dr. **Carl Piest** (Hanau), Professor Dr. **Carl G. Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. **Wilhelm Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. **Karl Süvern** (Berlin), Dr. **W. Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **H. Wichelhaus** (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. **Richard Escales** (München)

1. Januar 1911 | Die Zeitschrift Kunststoffe erscheint monatlich 2 mal (am 1. und 15.) in Stärke von 16—20 Seiten. Bezugspreis jährlich M 16.—, fürs Ausland M 18.—. Zuschriften werden für die Redaktion an Herausgeber Dr. Escales, München, Winzererstr. 38, für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 1

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Dr. Oscar Kausch, Berlin.

Unter den in der Industrie ihrer für viele Zwecke vorzüglichen Eigenschaften wegen geschätzten Stoffen nimmt zweifellos das Leder einen hervorragenden Platz ein. Da aber dieser Stoff, dessen Verwendung besonders in der Schuhindustrie sehr erhebliche Mengen erfordert, verhältnismäßig teuer ist und sein Preis andauernd eine derartige Steigerung erfährt, daß das Naturleder für eine ganze Reihe von Verwendungsgebieten wohl kaum noch in Frage kommt, wie z. B. für die Herstellung billiger Lederartikel, Tapeten, Taschen u. dgl., so hat man schon seit Jahrzehnten versucht, diesen wertvollen von der Natur gelieferten Stoff durch billigere und ihm in seinen Eigenschaften ähnliche Produkte zu ersetzen. Wie aus folgendem ersichtlich, ist die Anzahl der auf die Herstellung derartiger Produkte (Kunstleder) gerichteten Vorschläge außerordentlich stattlich.

Unter den hier in Betracht kommenden Verfahren sind zunächst diejenigen zu nennen, die als Grundstoff die bei der Ver- und Bearbeitung des Leders sich ergebenden Lederabfälle verwenden.

Das älteste dieser Verfahren ist wohl dasjenige von H. John Bugg (britisches Patent Nr. 2519/1870). Danach werden Lederabfälle zerkleinert und mit Wasser oder einer verdünnten Gelatinelösung zu einem Brei angerührt. Dieser Brei wird alsdann mit einer konzentrierteren Gelatinelösung gemischt und zwischen Filzen zu Blättern gepreßt, die nach hinreichender Pressung mit einer Gelatinelösung oder einer Mehlpaste behandelt und dann mit Leder oder Lederstücken bedeckt, einem wiederholten Preßdruck ausgesetzt werden.

Ferner will Sörensen (D. R. Patent Nr. 1694) künstliches Leder aus den in großen Massen aus der Lederindustrie herrührenden Lederabfällen in der Weise herstellen, daß er diese Abfälle von allen fremden Bestandteilen befreit, alsdann durch Zermahlen, Zerquetschen, Zerreißen, Schneiden, Raspeln oder Schleifen in eine gleichartig gefaserte Masse überführt, hierauf mit Ammoniakwasser mischt und endlich die so erhaltene gallertartige Masse in Formen preßt oder in Platten walzt und trocknet. Das auf diesem Wege erhältliche Produkt ist hart und steif und besitzt bedeutende Kohäsionskraft, ohne elastisch und wasserlöslich zu sein.

Um dem Produkt auch Elastizität zu verleihen, mengte der genannte Erfinder dem zu verwendenden Ammoniakwasser vor dem Mischen des letzteren mit dem feinzerteilten Leder eine Lösung von Kautschuk bei.

Als geeignete Gemische sind in der Patentschrift genannt für:

Sohlen	25	Teile	Kautschuk
	67	„	Ammoniak
	67	„	Leder
Absätze	25	Teile	Kautschuk
	80	„	Ammoniak
	80	„	Leder
Einlegesohlen	25	Teile	Kautschuk
	75	„	Ammoniak
	90	„	Leder

Nach dem Kneten des Gemisches in einer dichtschließenden Knetmaschine bis zur Gleichmäßigkeit der Masse wird diese in Formen gepreßt oder in Längen ausgewalzt und darnach getrocknet. Während des Trocknens setzt man das Gut verschiedenemal immer wachsendem Preßdruck aus. Fertig gepreßt wird das Fabrikat entweder gefärbt oder lackiert, oder auf andere Weise aufgeputzt.

Ebenfalls Lederabfälle verarbeiten Hawthorn Friend und Rabley (D. R. Patent Nr. 3128).

Diese behandeln die gereinigten Abfälle mit Natronlauge oder einer anderen alkalischen Lauge von einer Stärke, die sich nach der Dicke oder Natur des zu behandelnden Leders richtet. Ebenso richtet sich die Einwirkungsdauer der Alkalilösung nach der Natur des zu verarbeitenden Leders. Ist das Leder nun gallertartig geworden, so bringt man es nach Befreiung von allen chemischen Stoffen mit Wasser in einen Lumpenwolf, in dem es nach einigen Stunden in eine homogene breiartige und faserige Masse umgewandelt wird. Der Brei wird in einen Behälter und aus diesem in gelochte Formen gefüllt, in denen er durch Druck oder durch Vakuum seines Feuchtigkeitsüberschusses beraubt wird. Die so erhaltenen einzelnen Blätter werden aus den Formen herausgenommen und zum Trocknen aufgehängt. Die annähernd trocknen Produkte werden, wenn nötig, von neuem in einer Kochsalz enthaltenden Gerbstofflösung gegerbt. Die von neuem aufgehängten und getrockneten Blätter werden zum Schluß zwischen schweren Walzen hindurchgeschickt. Das Kochsalz, von dem etwa 150 g auf 4 l Gerbstofflösung kommen, dient zum Ge-

schmeidigmachen des Produktes und kann auch erst nach dem Gerben angewendet werden.

Auf dem beschriebenen Wege kann man Leder in der Dicke von Papier bis zu 7 oder selbst 10 cm Dicke herstellen; das erhaltene Produkt eignet sich zur Herstellung von Sohlen, Absätzen für Stiefel und kann natürlich auch für andere Zwecke verwendet werden.

Zur Erzeugung von für Brandsohlen, Kappen, Absatzflecke usw. geeigneten Kunstleder geht Glover (D. R.-Patent Nr. 6705) in der Weise vor, daß er Bock- oder Lammhaut mit einem Kleister, hergestellt aus zu Brei gekochten Handschuhlederabfällen mit etwas Dextrin, innerhalb eines eisernen auf die Haut gelegten Rahmens bestreicht, nach Ausfüllung des hohlen Rahmenraumes den Rahmen abhebt und die überstehende Haut über dem Kuchen zusammenschlägt. Reicht die Haut nicht genau, so wird noch ein Stück einer zweiten Haut aufgelegt. Hierauf wird das glatte Paket in Flanell eingeschlagen und mehrere Stunden lang einem sehr hohen Druck in einer hydraulischen Presse ausgesetzt. Zwischen je zwei dieser Pakete wird eine starke Zinkplatte gelegt. Die erhaltenen Platten werden in Trockenstuben getrocknet und durch eine Satinierwalze gezogen. Ferner werden verschiedene Artikel aus pulverisierten Lederabfällen in folgender Weise hergestellt (Smith Hyett, D. R. Patent Nr. 10328). Die gereinigten Abfälle werden in ein auf etwa 66° C erhitztes Wasserbad gelegt und hierin etwa 1 Stunde lang liegen gelassen. Dadurch werden die öligen Substanzen aus dem Leder ausgeschieden. Dann wird das Leder getrocknet, in einer geeigneten Mühle zermahlen und das zermahlene Produkt in geheizten Formen unter hohem Druck (368 kg pro qcm) gepreßt. Alsdann wird der gepreßte Artikel aus der Form herausgenommen und zeigt nun eine große Aehnlichkeit mit Ebenholz.

Außer geschabtem Leder verwendet Sloe (D. R. Patent Nr. 6472) Baumwollflocken, Abwerg und auch feinste zerrissene Lumpen zur Herstellung von Kunstleder. Diese fein zerteilten Materialien werden mit einem stark bindenden, wasserdichten biegsamen Leim (in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst) imprägniert und durch Verspinnen oder Verweben der Faser oder durch Pressen unter starkem Druck in verschiedene Gegenstände (wie verdichtete Zeuge, Riemen, Rundschnüre, Schuhsohlen, Absätze usw.) übergeführt. Der hierzu erforderliche Leim wird dadurch erhalten, daß man zu 1 kg geschmolzenem Kolophonium 2 kg Leinöl setzt und so lange kocht, bis ein Tropfen nach dem Erkalten fest wird. Hierauf wird er in dünnen Blättchen ausgewalzt, pulverisiert und in Schwefelkohlenstoff zu einer noch dünnflüssigen Lösung aufgelöst. Dann gibt man auf den Liter der Lösung 200 g frisch ausgeglühtes Zinkweiß und setzt je nach der gewünschten Biegsamkeit der anzufertigenden Gegenstände mehr oder weniger Kautschuklösung zu. Eine zweite Mischung erhält man durch Lösen von etwas wasserfreiem, geschmolzenem Chlorzink in Alkohol, bis sich feinstgepulverter und gesiebter Tischlerleim beim Kochen darin auflöst; diese Lösung wird so dick als möglich gemacht, viel Leinöl enthaltende Faßpech- und Kautschuklösung zugesetzt (1 Teil Lösung des tierischen Leimes zu drei Teilen Firnißlösung), sodann gekocht und gut gerührt. Mit diesem Leim wird das fein zerteilte Material in einem gut verschließbaren Kessel imprägniert und sodann in oben angegebener Weise weiter verarbeitet.

Pollak verarbeitet Lederabfälle zu einem Feuchtigkeit widerstehenden und wasserunlöslichen Kunstleder dadurch, daß er die Abfallstücke mit Klebemitteln durchfeuchtet und bestreicht, in eckigen Formen mit Hämmern klopft, in Natronseifenlösung einlegt, preßt und trocknet (D. R. Patent Nr. 18862). Sind die auf diese Weise zu verarbeitenden Abfälle fetthaltig, so bringt man sie in eine Alkali- oder Wasserglaslösung zwecks Verseifung der Fette und sodann nach genügender Einweichungsdauer der alkalischen Flüssigkeit in eine Zinksulfatlösung, worauf man sie abpreßt, mit Kleister bestreicht und dann in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet.

Aehnlich ist das Verfahren von Plunder und Pollak, das den Gegenstand des französischen Patentes Nr. 380941 bildet.

Später ging Pollak in der Weise vor, daß er die Lederabfälle mit einem Gemisch von Oelsäure, Kolophonium und Kasein imprägnierte (britisches Patent Nr. 15794/1907).

Nach dem Verfahren von Cohn und Wollheim werden Lederabfälle gereinigt, mit Alkali zum Aufquellen gebracht und dann mit Kohlensäure behandelt, indem man dem alkalischen Bade Natriumbicarbonat zusetzt. (D. R. Patent Nr. 19618.) Die so vorbereiteten Abfälle werden durch Schlagen und Stampfen aufgelockert, gewaschen, in einem Zerreißwolf zerfasert, die alsdann erhaltene Masse wird mit Wasser verdünnt und ihr bis zur neutralen Reaktion Salzsäure zugesetzt und nochmals gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist nicht genügend haltbar und wird daher mit 5—10% Sehnenwolle (erhalten aus tierischen Sehnen) vermischt. Vermittelst der Papiermaschine wird das Gemisch zu Tafeln beliebiger Stärke verarbeitet, wobei auf dem Langsiebe beide Seiten der Tafeln mit einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Salz- und Alaunlösung bespritzt werden. Hierdurch wird die ursprüngliche faserige Struktur der Sehnen wieder hergestellt. Das neue Produkt wird alsdann einseitig mit einer schwachen Kautschuk-Schwefelkohlenstofflösung bestrichen, gefärbt, chagriniert und lackiert.

Elastische formbare Massen und Leder erhält man nach Angabe der Patentschrift Nr. 33444 (W. Grüne) dadurch, daß man leimgebende animalische Gewebe, rohe Häute und leimgebende Leder wie Pergament, weißgare Leder usw. mit einer Lösung von Glycerin und Zucker in Wasser tränkt, darauf mehr oder weniger trocknet und zum Schluß der Einwirkung trockenen heißen Wasserdampfes aussetzt. Die auf diese Weise erhaltene Masse ist dicht, elastisch und läßt sich bei etwa 100° in bestimmte Formen pressen.

Imitiertes, nicht trocknendes Schweißleder für Riemen, Schlagriemen usw. gewinnt man nach dem Verfahren von Möbus (D. R.-Patent Nr. 38434) durch aufeinander folgende Behandlung einer Kuh- oder Ochsenhaut mit Kalk durch Enthaaren, Entfleischen und Streichen, Walken in einem Gemisch von Glycerin und Milch, Abtropfenlassen und Sammeln dieser Flüssigkeit, durch Bearbeitung nach vorherigem Bestreichen mit Berger Thran u. dergl. in der Hammerwalke, Wiedertränken in der abgelaufenen Flüssigkeit, Behandeln in der Walktrommel, Reiben mit Berger Thran und letzte Bearbeitung in der Hammerwalke und nachheriges Trocknen.

Sadler (britisches Patent Nr. 1634/1891) verwendet Lederabfälle, Zement, Leim und Kalk, verwandelt dieses Gemisch unter Zusatz von Mehl in eine Paste und preßt diese nach dem Einfüllen in geeignete Rahmen.

Nach Berran werden Lederabfälle zu Pulver vermahlen, alsdann mit hoch siedendem (oder oxydiertem Leim) Oel, ferner mit gebranntem oder gelöschtem Kalk gemischt und endlich mit einem Farbstoff, Harz oder heißem Kolophonium und Petroleum behandelt (britisches Patent Nr. 2808/1891).

Lederabfälle oder altes Leder bereitet Boegel (D. R. Patent Nr. 70191) dadurch zur Herstellung von Kunstleder vor, daß er diese Materialien unter Benutzung eines Klebemittels zu Paketen formt und letztere auf einem Holzschleifapparat unter Wasserzufluß zerfasert. Die dabei entstehende breiartige Masse läßt man über

Google

eine Pappen- oder Papiermaschine laufen und erzeugt so aus Lederfasern gebildete Pappen oder Bogen, deren Stärke, Länge und Breite man beliebig regeln kann. Die Bogen werden mehrere Tage in eine Gerbstofflösung (Lohbrühe mit Zusatz von 2—5 % Tonerdeazetat) eingelegt und dadurch gegerbt, hierauf auf einer Presse gepreßt und endlich getrocknet.

Kunstleder in Blattform erzielt man aus einer Paste von Lederabfällen und gelöstem Kautschuk dadurch, daß man diese Paste aus dem Mundstück eines Behälters durch einen Kolben herausdrückt, durch zwei Walzen hindurchgehen läßt, indem man die Masse gleichzeitig von zwei endlosen Bändern oben und unten bedecken und hält, wodurch ein fortlaufendes Band erzeugt wird (britisches Patent Nr. 24885/1896 Baeurle, Roulawn und Kennedet.) Diesem Bande soll nun durch das Verfahren des D. R. Patentes Nr. 109846 (J. F. Roulleau, britisches Patent Nr. 9661/1899) eine größere Widerstandsfähigkeit dadurch gegeben werden, daß man es mit einer Seele ausstattet. Zu diesem Zwecke gibt man in den Pastebehälter eine Leinwandrolle, indem man die Leinwand von dieser Rolle entsprechend dem Vorrücken der Paste aus dem Mundstück so abzieht, daß sie sich mitten in die Paste und lagert und letztere fest an ihr haftet.

Lederabfälle verarbeitet **Brigalier** im Gemisch mit Hanf, Flachs, Jute, Holz und Klebstoffen auf Lederimitationen (**britisches Patent** Nr. 15404 und 15405/1897). Aus Lederbrei stellt er nach den Verfahren der **britischen Patentschriften** Nr. 24080 und 24083/1897 Kunstleder her.

Hier sei der Vorrichtung zur Herstellung von Kunstlederbändern aus Lederabfällen gedacht, die den Gegenstand des **D. R. Patentes** Nr. 118004 (W. **Schäfer**) betrifft. Diese enthält ein keilförmig zulaufendes Zuführungsgehäuse für die Ledermasse (mit Klebstoff durchtränkte Lederabfallmasse), dessen untere Seitenwände als bewegliche Zuführungsbänder ausgebildet sind, welche um zwei verstellbare Walzenpaare laufen. Von diesen walzt das untere Paar auf eine genau einzustellende Dicke ein. Ferner ist ein bewegtes Aufnahmetuch für das ausgewalzte Kunstleder so angeordnet, daß vor dem Zuführungsgehäuse die Deckspäne bezw. das Deckmaterial für die untere Seite und hinter dem Gehäuse die Späne bezw. das Material für die obere Seite des Kunstlederbandes aufgelegt werden. (Fortsetzung folgt.)

Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Induſtrie der Kunſtharze.

Von Professor Max Bottler in Würzburg

Um einen Ueberblick über den **gegenwärtigen Stand** der Kunstharzindustrie gewinnen zu können, ist vor allem nötig, daß die wichtigeren und bekannteren auf künstlichem Wege erzeugten Harzprodukte im allgemeinen bezüglich ihrer Herstellung gekennzeichnet werden. Es lassen sich sodann diejenigen Kunstprodukte, welche nach Darstellungsweise, Beschaffenheit und Verwendung einander ähnlich sind, in einzelne Gruppen zusammenfassen. Manchem Interessenten, dem bisher das zu besprechende Gebiet unbekannt war, dürfte es willkommen sein, wenn die Gründe dargelegt werden, welche den Anlaß dazu gaben, Harzpräparate zu erzeugen. Die spezielle Herstellung der einzelnen Produkte ist weniger eingehend zu besprechen, jedoch erscheint es unbedingt geboten, darüber Aufschluß zu erteilen, in welcher Weise die erzeugten Produkte in der Lackfabrikation oder zu sonstigen technischen Zwecken verwertet werden. Es ist schwierig, den Begriff „Kunstharz“ kurz zu definieren, da sehr verschiedenartige Körper in Betracht kommen. Jedoch läßt sich im allgemeinen sagen, daß man **gegenwärtig** unter Kunstharzen alle diejenigen auf künstlichem Wege erzeugten Harzprodukte versteht, welche in ihren Eigenschaften den natürlichen Harzen möglichst nahe kommen und hauptsächlich dazu bestimmt sind, natürliche Harze zu ersetzen. Streng genommen wären eigentlich nur diejenigen harzähnlichen Produkte, welche aus verschiedenen organischen Verbindungen — ohne Verwendung von natürlichen Harzen oder deren Bestandteilen — künstlich erzeugt werden, als „Kunstharze“ zu bezeichnen, aber man hat sich daran gewöhnt, auch alle diejenigen Präparate, zu deren Bereitung natürliches Harz benützt wird, als Kunstharze anzusprechen.

Die Kunstharze stellt man nach verschiedenen Verfahren her. Als Materialien zur Fabrikation von Kunstharzen dienen einerseits natürliche Harze (in erster Linie Kolophonium), denen man Zusätze (Kalk, Zinkoxyd etc.) beifügt, oder deren Hauptbestandteile (Harzsäuren) man nach verschiedenen Methoden in besondere Präparate, Harzsäureester genannt, überführt. Andererseits stellt man harzähnliche Körper — ohne Verwendung von natürlichen Harzen oder deren Bestandteilen — mittels verschiedener organischer Verbindungen her. Es werden aber auch natürliche Harze und künstlich erzeugte Harzprodukte durch Behandlung mit Sauerstoff bezw. atmosphärischer Luft — bei erhöhter Temperatur oder im geschmolzenen Zustande — in ihren Eigenschaften verändert. Bei letzterem Verfahren vereinbart man das geschmolzene Harz in vielen Fällen mit den verschiedensten Zusätzen (Oele, Salze, Oxyde). Bezüglich der als Schellackersatzmittel dienenden Präparate ist besonders zu erwähnen, daß diese nicht selten nur aus verschiedenen natürlichen, alkohollöslichen Harzen zusammengesetzt sind, welche manchmal noch verschiedene Zusätze (fetten Oel etc.) erhalten.

Es kommen mitunter **Schellacksurrogate** vor, denen zur Qualitätsverbesserung natürlicher indischer Schellack beigemengt wurde. Als „Schellackersatz“ dient auch gemahlenes gelbes Akaroidharz; es findet sich solches im Handel. Aus Zweckmäßigkeitsgründen werden bei der unten folgenden Einteilung der Kunstharze bezw. der künstlich erzeugten Harzprodukte die Schellackersatzmittel — mit Ausnahme der auf rein chemischem Wege dargestellten, auch teilweise als Schellacksurrogate dienenden Produkte — als eine besondere Gruppe angeführt. In jüngster Zeit wurden bei neuen Versuchen, welche man über die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole anstellte, harzige Produkte aufgefunden, welche unlöslich und vollständig unschmelzbar sind. Auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf kristallisierte Karbolsäure (Phenol) unter Zuhilfenahme von Salzen erzielte man eigenartige, neue Produkte, welche als „künstliche Harze“ bezeichnet werden könnten, wenn nicht ihre Eigenschaften von denjenigen aller Natur- und Kunstharze sehr abweichend wären.

Auf Grund vorstehender Darlegungen lassen sich die harzartigen Kunstprodukte in folgende 6 Gruppen unterbringen:

1) „**Gehärtete Harze**“, kurzweg „**Hartharze**“ und fälschlich „Ester“ genannt, welche hergestellt werden

a) aus Harzen (besonders Kolophonium) und anorganischen Verbindungen wie Oxyden des Kalziums, Magnesiums, Zinks, Mangans usw. oder

b) durch Behandlung des Kolophoniums (oder anderer

gized by Google

Weichharze) in feiner Verteilung bei erhöhter Temperatur oder in geschmolzenem Zustande — meist unter Verwendung verschiedener Zusätze — mit Sauerstoff bezw. atmosphärischer Luft.

2) „Harzsäureester", auch „Lackester" genannt, welche gewöhnlich aus Kolophonium erzeugt werden und meistens Verbindungen sind, die durch Vereinigung von Säuren (Harzsäuren) mit Alkoholen unter Wasseraustritt entstehen.

3) Eigentliche Kunstharze (harzähnliche Kunstprodukte), welche — ohne Verwendung von Kolophonium oder natürlichen Harzen — aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation gewonnen werden und als Harz- bezw. Schellackersatzmittel Verwendung finden sollen;

4) Harzige Produkte, welche auf chemischem Wege hergestellt werden und nicht schmelzbar und auch nicht löslich sind;

5) Resinit, d. s. harzige, auf chemischem Wege erzeugte Produkte, welche sich bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen unterscheiden;

6) Harzprodukte, welche größtenteils als Ersatz für natürlichen Schellack (d. h. als Schellacksurrogate) dienen sollen und durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze — mitunter unter chemischer Behandlung und Beimengung verschiedener Materialien — hergestellt werden.

Bei der Herstellung von harzähnlichen Produkten handelt es sich in erster Linie darum, Ersatzmittel für natürliche Harze zu gewinnen. Es sollen deshalb zunächst die Gründe angeführt werden, welche dazu führten, solche Ersatzmittel ausfindig zu machen. Die Fabrikation von Lacken und Firnissen nimmt unter den auf chemischer Grundlage beruhenden Industrien eine hervorragende Stelle ein. Im Laufe der letzten Dezennien hat sie einen ungeahnten Umfang angenommen und Hand in Hand mit ihrer Entwicklung nahm auch der Verbrauch an Rohstoffen erheblich zu. Die lebhafte Nachfrage nach den für die Lackfabrikation erforderlichen Rohstoffen blieb nicht ohne Einfluß auf die Preise derselben und hatte bei manchen eine Preissteigerung zur Folge. Infolge der erhöhten Preise der Rohstoffe und wegen des Verlangens der Konsumenten nach billigen Anstrichmaterialien sah man sich veranlaßt, Ersatzmittel ausfindig zu machen, welche diesen Umständen Rechnung tragen. Es darf hier auch nicht unerwähnt bleiben, welchen Bedingungen ein Kunstharz bezw. ein Ersatzstoff entsprechen muß, um sich Eingang in die Fabrikation der Lacke und Firnisse zu verschaffen. Bei der Erzeugung künstlicher Harze oder auch solcher Produkte, die als Ersatzmittel für bestimmte natürliche Harze dienen sollen, ist zunächst zu berücksichtigen, daß diese künstlichen Erzeugnisse in ihren Eigenschaften und in ihrer Wirkungsweise den Produkten, welche sie ersetzen sollen, möglichst nahekommen. Nicht minder wichtig ist es aber auch, daß diese künstlich erzeugten Produkte zu einem niedrigeren Verkaufspreise abgegeben werden können, wie diejenigen natürlichen Rohstoffe, als deren Ersatz sie in Betracht kommen. Gegenwärtig spielen die Harzersatzmittel in der Lack- und Firnisfabrikation eine bedeutende Rolle und sie werden diese bei den wechselnden Preisgestaltungen mancher Rohprodukte wohl auch in Zukunft beibehalten.

Obwohl man bis jetzt noch nicht sagen kann, daß die künstlich erzeugten Produkte alle oder einen Teil der wichtigeren zur Fabrikation von Lacken dienenden Rohstoffe zu ersetzen imstande sind, so haben sich dennoch viele Ersatzmittel bereits derart eingebürgert, daß sie in der Praxis für manche Zwecke nicht mehr entbehrt werden können. Vorzugsweise verwendet man diejenigen Kunstharze und Ersatzmittel, welche bezüglich ihrer Beschaffenheit den natürlichen Produkten am meisten gleichkommen. Wie schon oben erwähnt wurde, dürfen die Kunstprodukte im Preise keinesfalls höher stehen, wie die natürlichen Rohstoffe, die Ersatzstoffe müssen im Gegenteil billiger zu beschaffen sein. Man hat auch darauf Bedacht zu nehmen, daß sich bei der Verwendung der Ersatzmittel keine Schwierigkeiten ergeben. In vielen Fällen entsprechen die Ersatzmittel den eben angeführten Bedingungen, es dürfte deshalb die Annahme berechtigt erscheinen, daß namentlich bei noch weiterer Verbesserung der künstlichen Produkte auch deren Verbrauch zunehmen wird. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die Ersatzmittel in manchen Fällen besondere Eigenschaften besitzen, welche den Originalprodukten abgehen und für die praktische Verwendung wertvoll sind. Zur Zeit werden von den chemischen Fabriken der Lackbranche — unter Verwendung von Naturharzen — große Mengen von Harzpräparaten (Hartharze, Elektrosote u. dgl.) und Harzsäureestern (Lackester, Esterharze) hergestellt, welche dazu bestimmt sind, als Ersatzmittel für natürliche Harze (Kopal, Bernstein) zu dienen. Man befaßt sich gegenwärtig auch vielfach mit der Erzeugung harzähnlicher Produkte aus verschiedenen chemischen Verbindungen; es wurden zur Bereitung solcher Präparate vorzugsweise Phenolalkohole und Formaldehyde, dann auch Naphthole, Kresole, Naphthaline usw. verwendet. Diese Produkte sollen in erster Linie dazu dienen, natürlichen Schellack zu ersetzen; es wurden aber bei den betreffenden Versuchen auch harzige Körper aufgefunden, die für mancherlei technische Zwecke — nicht nur für die Fabrikation von Lacken — verwendbar sind. Ueber Ersatzstoffe natürlicher Harze (Kopal, Bernstein) äußert sich Dr. E. Scheel[1] folgendermaßen: „Der Begriff des Ersatzstoffes für Kopal oder Bernstein wird dahin festgestellt, daß er ein Präparat bezeichnet, welches enthält einen billigen Rohstoff, der vermittels irgend eines Verfahrens so verändert worden ist, daß man damit imstande ist, entweder vollständig oder nur bis zu einem bestimmten Grade eine gewisse Sorte von natürlichem Kopal oder Bernstein zu ersetzen, und zwar in höherem Maße zu ersetzen, als theoretisch genommen, mit dem unveränderten billigen Material möglich wäre." Vorliegender Feststellung des Begriffes der als Ersatzmittel für natürliche Hartharze dienenden gehärteten Naturharze (besonders des Kolophoniums) und der aus Kolophonium hergestellten Harzsäureester (auch Lackester genannt) bleibt nichts mehr beizufügen. Die zur Zeit im Handel befindlichen künstlich erzeugten Harzprodukte können als Ersatzmittel für natürliche Harze in vielen Fällen mit Vorteil verwendet werden. Bezüglich des Unterschiedes zwischen natürlichen Hartharzen und künstlich hergestellten Harzprodukten ist hervorzuheben, daß die meisten der mittels Kolophonium erzeugten und in Pulverform gebrachten Kunstprodukte, wenn man sie zwischen die Finger oder die Handflächen nimmt, ein Klebegefühl verursachen, während dies bei gepulverten natürlichen Hartharzen (Kopal usw.) nicht der Fall ist. Die künstlich hergestellten Harzprodukte bilden gewöhnlich durchscheinende bis vollkommen durchsichtige, hellfarbig bis braun gefärbte Bruchstücke einer geschmolzenen Masse, hingegen kommen die verschiedenen natürlichen Hartharze in Klumpen-, Körner-, Plattenform usw. vor, zeigen sehr wechselnde Färbungen und sind gewöhnlich mit einer Kruste überzogen, nur in von der Kruste befreitem Zustande erscheinen sie klar und durchsichtig. Wenn ein Kunstharz als Ersatz für ein bestimmtes natürliches Harz, z. B. Kopal, Dammar, Schellack usw. dienen soll, bezeichnet man dasselbe als Kopalersatz, Dammarersatz, Schellackersatz usw. Es werden aber zur Bezeichnung

---

[1] Techn. Mitteilungen für Malerei, 1907

Google

von Harzersatzmitteln auch verschiedene willkürlich gewählte Namen gebraucht, wie Ambrolgummi, [illegible] Dammin (nach dem Erfinder „Damm"), Elektronure usw. Speziell für Schellackersatzmittel hat man auch Namen gewählt, welche auf einen Ursprungsort hinweisen und zu der Annahme verleiten, daß sie aus überseeischen Ländern stammen und wirklich Schellack sind; hierher gehören z. B. Gambieschellack, Tropical-Lack und Zanzischellack. Eine Gruppe anderer Schellackersatzmittel belegte man mit Phantasienamen, fast immer mit dem Beinamen Schellack, so spricht man z. B. von Achatschellack, Rubinschellack, Granitschellack, Dianaschellack, Metakalin, Schellackose, Schellackin usw.

(Fortsetzung folgt.)

Tonempfindliche Kunststoffe.

Von Professor Victor A. Reko, Wien.

Es gibt kein Naturprodukt, das ohne weitere Behandlung fähig wäre, Töne, wie sie musikalische Instrumente oder die menschliche Stimme erzeugen, festzuhalten und durch geeignete Maßregel wiederzugeben. Die Erfindung der Sprechmaschine aber bewies uns, daß derlei Stoffe künstlich herzustellen sind.

Man unterscheidet daher gegenwärtig entsprechend dem hohen Stande der heutigen Technik zwei Produkte: eines, das Töne bloß aufnimmt, und ein anderes, das solche bloß wiedergibt. Kurz benannt handelt es sich um Aufnahme- und Wiedergabemassen für Schallplatten. Im folgenden wollen wir zunächst die Aufnahmeplatten, also im vollen Sinne des Wortes tonempfindliche Kunststoffe, in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen und zwar in dreifacher Weise: historisch, theoretisch und praktisch.

Dem Laien ist es meist unbekannt, wie Schallplatten, wie sie für Sprechmaschinen gebraucht werden, entstehen; darum erlaube man mir, hier ganz kurz das Nötigste zum Verständnis dieser Prozedur anzuführen. Auf einem phonographischen oder grammophonischen Aufnahmeapparate werden die Schwingungen, welche Töne heißen, in eine tonempfindliche Masse eingraviert; diese Masse wird galvanisch leitend gemacht (durch Graphitierung etc.) und davon eine Matrize gewonnen; diese Matrize kommt dann in eine Art Münzpresse, zwischen deren beide Prägeflächen die Wiedergabemasse eingeführt wird und wird durch einen Druck von vielen Hunderten von Atmosphären in verkäufliche Schallplatten verwandelt.

Uns interessiert hier vor allem: Die Masse. Wie muß die Masse, die Töne aufnimmt, beschaffen sein und wie diejenige, die aufgenommene Töne wiederzugeben erlaubt?

Ursprünglich gab es da überhaupt keinen Unterschied, man verwendete die Aufnahmemasse gleichzeitig als Wiedergabemasse; man freute sich jahrelang, dass die Sache überhaupt möglich war und kümmerte sich blutwenig darum, daß die Bedingungen, die man an jede Art von Masse zu stellen berechtigt ist, weder von der einen noch von der anderen Masse voll erfüllt wurden. So liegen die Dinge ja heute noch für den Laien beim Phonographen, auf dem man Töne auf einer Wachswalze aufnimmt und von derselben wieder abhört. Die Erfolge sind aber auch danach und haben gewerbsmäßige Fabrikanten längst dazu veranlaßt, für die Wiedergabemasse andere Stoffe zu wählen, als die Aufnahmemasse.

Die phonographische Schrift besteht in Eingravierung stehender Wellen in eine Masse, die grammophonische in Eingravierung liegender Wellen. Da letztere anders durch eine spitze Stahlnadel wiedergegeben wird und diese (in der Wiedergabefläche) liegenden Wellen sehr der Abnützung unterworfen sind, haben daher vor allem auf die Notwendigkeit gewiesen, für Aufnahme und Wiedergabe verschiedene Stoffe zu verwenden.

Sehen wir uns zunächst die Bedingungen an, denen jede dieser Massen entsprechen soll. Von der Wiedergabemasse verlangt man grosse Festigkeit, lange Lebensdauer und ansprechendes Aeußeres, was Farbe und Glätte betrifft, von der Aufnahmeplatte vor allem die Fähigkeit, Stimmen und Töne jeder Art naturgetreu festzuhalten. Der französische Techniker Emile Gentile, der jahrelang und zwar in den ersten Zeiten nach der Erfindung des Phonographen bei der Pariser Firma Pathé frères gearbeitet hat, kennzeichnet diese Aufnahmemasse als „homogène, amorphe, neutre et sans grain". Damit ist so ziemlich alles gesagt, was man von einer solchen Masse erwartet. Eine andere Frage freilich ist es, wie man sich einen Stoff, der alle die gegebenen Eigenschaften hat — und dabei vor allem billig ist, verschafft.

Um die unendlich schwierige Arbeit, die nötig war, einen solchen Stoff zu finden, ganz zu verstehen, wollen wir uns zunächst seinen Werdegang in historischer Reihenfolge vor Augen führen. Es wird uns dies manches, was vielen bloß als absonderliche Fabrikmarotte erscheint, voll begreifen lassen.

I. Historischer Teil.

Edison hat bekanntlich zunächst Stanniolblättchen verwendet, die um einen mit hohlen Rillen versehenen Cylinder gewickelt waren; dies war so um das Jahr 1879. Bald mußte er aber die Entdeckung machen, daß die phonographischen Eingrabungen im Stanniol nichts weniger als dauerhaft seien und keineswegs eine Stimmschrift darstellten, „die noch Jahre nach dem Tode unserer Lieben ihre Stimme zu neuem Leben erwecke". Das Stanniol hat nämlich die für den Phonogrammtechniker höchst unliebsame Eigenschaft der „Elastizität in dünnen Blättchen" in ganz besonders hohem Maße und die Folge dieser Eigenschaft war, daß die Phonogramme nicht nur durch äußere Einflüsse wie Druck, Stoß, Reibung etc. leicht zu ruinieren waren, sondern selbst bei sorgfältigster Aufbewahrung gleichsam verdunsten, d. h. daß die Rillen der phonographischen Schrift infolge der Elastizität des Zinns verschwanden.

Charles Groß, der unglückliche Vorerfinder des Phonographen und Vorgänger Edisons, verwendete an Stelle des Stanniols berußte Papiermantel um den Zylinder, die ursprünglich lediglich zum Schutze der Rußschichte etwas gewachst waren. Er konnte daher mit seinen Apparaten wohl aufnehmen, nicht aber wiedergeben. Als Edison durch seine Maschine den Weg gewiesen hatte, wie Wiedergaben zu erzielen seien, griff Groß sofort die Idee auf, mittels gewachster Papiere Phonogramme aufzunehmen; es gelang. Edison aber ging noch einen Schritt weiter und benützte bald darauf wirkliche Wachszylinder.

Nun kamen die Verbesserungen der Aufnahmemasse und neue Aufnahmemassen in rapider Folge. Tainter brachte das Paraffin, Lioret das Zelluloid, Herbert die Seife, Stollwerck die Schokolade als aufnahmefähige Masse. Es war eine Reihe von Sensationen, die größte darunter aber war wohl der Nachweis Gentiles, daß man eben mit jeder Masse, ja sogar mit gekreidetem Papier aufnehmen könne, vorausgesetzt, daß die Schreib-

Digitized by Google

werkzeuge entsprechend ausgebildet seien. Als Kuriosum mag hier erwähnt werden, daß der Frankfurter Rosenthal, der u. a. als Erfinder des Gaulois Separator bekannt ist, sogar harte Stahlplatten zu Aufnahmezwecken verwendete. So stark, so kräftig ist das gesprochene Wort, daß sich ein Hauch, ein Zischlaut oder ein zartes Blasen durch sich selbst scharf in die Stahlplatte eingravieren kann!

Die erste Frage, die nach dieser Konstatierung an die phonographische Industrie herantrat, war natürlich: Welche Masse eignet sich am besten für Aufnahmen? Und da war die Entscheidung sehr schwer. Denn von einer auch nur relativ besten Masse konnte nicht gesprochen werden, solange betreffs der Schneidewerkzeuge keine Einigkeit herrschte.

Stahl schneidet Wachs, aber nicht Fensterglas und Diamant wieder dieses, während er andere Stoffe reißt, nicht schneidet. Man einigte sich bald auf den Korund als Schneidemittel, weil dieser sehr hart, wohlfeil und gut zu bearbeiten war. Wo im folgenden daher in unserer Abhandlung irgendwo von der Güte einer Masse gesprochen ist, bezieht sich dies immer im Verhältnisse zu ihrer Schnittfähigkeit durch Korund oder Saphir, wie man diesen Stein allgemein, aber unrichtig, zu nennen pflegt.

Das eine war von vornherein klar: Eine richtige Aufnahmemasse wird vor allem folgende Eigenschaften haben müssen:

1. Sie muß sich zum Aufnehmen der Schallwellen besonders (nicht nur überhaupt!) eignen. Sie muß also vollständig amorph sein, einen nicht allzuhohen Schmelzpunkt haben, der sich zudem für besondere Zwecke regulieren läßt, und beständig sein, so daß der einmal in ihr aufgenommene Ton für immer in ihr erhalten bleibt.

2. Sie muß genügend hart sein, um bei normaler Behandlung nicht zu leiden, aber wieder genügend weich, um die zarten Vibrationen der Aufnahmemembrane aufzuzeichnen, ohne ihr wesentlichen Widerstand zu leisten, da hierdurch die Schallbilder verändert, d. h. unnatürlich gemacht werden würden.

Diese Eigenschaften findet man bei den sogenannten Fetten und den den Fetten verwandten Stoffen, den Wachsen, ferner bei Seifen.

Es ist eine bekannte Eigenschaft der Fette, daß sie sich bei längerem Aufbewahren in freier Luft durch den Sauerstoff der Luft verändern, also entweder eintrocknen oder ranzig werden. Eintrocknende Fette verändern eo ipso die ihnen anvertrauten Schallzeichen. Bei den ranzig werdenden verändern sich die Schallwellen aber durch mechanische Einflüsse auch, wenn nicht sofort, so doch alsbald, wenn man eine aus solcher Masse bestehende Platte abspielt. — Ein Unterschied zwischen trocknenden und nicht trocknenden Fetten ist aber der: Die nicht trocknenden erstarren durch salpetrige Säure infolge Ueberführung des Oleins in das isomere Elaidin, hier ist ein Anhaltspunkt für das zu gewinnende Material gefunden.

Durch Kochen mit Alkalien, durch verschiedene Säuren wie Schwefelsäure, Benzolsulfosäure etc. lassen sich die Fette unter Aufnahme von Wasser (resp. den Elementen desselben) in ihre Komponenten spalten, mit anderen Worten: Verseifen. Eine Formel wird dies ganz klar machen. Zum Beispiel:

$$C_3H_5\begin{cases}OOH_{35}C_{18}\\OOH_{35}C_{18}\\OOH_{35}C_{18}\end{cases} + 3\,H_2O = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3C_{18}\,O_2$$

es kommt also wesentlich bei der Herstellung der Aufnahmemasse auf eine Verseifung an.

Man hat also bald die reinen Fette ganz verlassen und ist zu den Seifen übergegangen, freilich nicht ohne tüchtig Lehrgeld gezahlt zu haben. Ich will hier ohne Namen zu nennen nur eines erwähnen: Wo sind die ganzen Aufnahmen hingekommen, die in den Jahren 1880 bis 1885 von verschiedenen Forschern aus Afrika und Asien mitgebracht wurden?

Wo sind die alten Aufnahmen hingekommen, die von Monarchen und berühmten Staatsmännern gemacht wurden, als Edison ihnen die ersten Phonographen sandte? Was ist aus der schönen Phonogrammsammlung der Urania geworden? Die Aufnahmen sind einfach vertrocknet oder verwest. Mit reinen Fetten, seien diese nun tierische, oder pflanzliche, oder solche, mit mineralischen gemischt, ist eben in der Phonotechnik nicht zu arbeiten. Und dies gilt nicht bloß für die Tropen, sondern auch für unsere Gegenden.

Es blieb also bei der Verseifung. Seifen sind das Produkt der Einwirkung ätzender Alkali auf Fette. Als Fettstoffe läßt sich wohl alles verwenden und man nimmt, je nachdem, was die Natur dem Fabrikanten gerade billig und gut bietet, Oel, Talg, Schweinfett, auch Surrogate, wie diverse Pflanzenwachse, Kolophonium oder chemische Fettstoffe; hier ist abermals ein Wink für die zu gewinnende Masse gegeben. Als Alkali dienen Kali (weiche Seife) und Natron (harte Seife). Da die weichen Seifen infolge ihres Glyzeringehaltes immer weich bleiben und so der Elastizität für unsere Zwecke ermangeln, mußten sie sofort als überhaupt nicht in Betracht kommend ausgeschlossen werden. Es blieben also die harten Seifen, die sich tatsächlich recht gut zu Aufnahmen eignen und wiederholt hierzu verwendet worden sind. Auch haben sie den großen Vorteil, daß gut ausgesalzene echte Seife (Kernseife) einen gleichförmigen und völlig blasenfreien Guß ermöglicht. Unangenehm dagegen ist, daß die fertige Seife an der Luft nur zirka 10% eintrocknet, dieses Eintrocknen jedoch nicht rasch, sondern sukzessive vor sich geht. Aufnahmen, die auf Seifen gemacht wurden, sind also ebenfalls nichts für die Ewigkeit. Die Schallrillen verändern sich so, daß sie nach wenigen Jahren nur mehr Zerrbilder der aufgenommenen Töne produzieren können.

Dazu kommt aber noch etwas, heute würde es keinem Menschen mehr einfallen, Aufnahmen, von denen etwa 1000 Stück bestellt sind, tausendmal durch einen Sänger singen zu lassen, oder einmal aufzunehmen und dann mittels der Kopiermaschine unseligen Andenkens tausendmal zu kopieren. Abgesehen von den Kosten eines derartigen Verfahrens würde durch natürliche Abnützung die Originalaufnahme längst früher hin werden. Ferner bedingt der moderne Betrieb und die Massenverbreitung von Sprechmaschinen wenigstens 10 000 Abnahmen von einer Originalaufnahme, wenn der Fabrikant bloß die Honorare für Künstler ersten Ranges, Material und Arbeit hereinbekommen will. Der Fabrikant ist aber heute — so unbescheiden, auch etwas verdienen zu wollen und preßt daher seine verkäuflichen Platten durch Matrizen, ähnlich wie man Münzen preßt. Diese Matrizen werden im galvanischen Bade von den Originalaufnahmen gewonnen. Was geschieht aber nun, wenn die Originalaufnahme eine — Seife ist?

Sie löst sich im Wasser auf! Da nützt keine Graphitierung, kein Ueberfetten und gar nichts dagegen. Und deshalb sind Seifenmassen mit dem Aufkommen der galvanoplastischen Vervielfältigungsmethode ganz verschwunden.

Nun gibt es allerdings auch Seifen, die im Wasser nicht löslich sind, z. B. die aus alkalischen Erden oder aus Metalloxyden gewonnenen Seifen. Solche unlösliche Seifen erhält man beispielsweise durch das Verseifen von Fetten mit Kalk, durch Verbindung von Bleioxyd mit Stearinsäure oder Oelsäure (Bleiseife) etc. Man hat auch diese und zwar ziemlich lange Zeit verwendet, und war mit dem Mittel anfangs recht zufrieden, insbesondere auch deshalb, weil der zweite große Uebelstand der Natronseifen, das Eintrocknen, hier ebenfalls

Google

fast ganz wegfiel oder doch unmerklich gering war. Dafür zeigte diese Seife aber eine neue, recht unerfreuliche Eigenschaft. Sie verwitterte nämlich an der Oberfläche. Von einem Aufbewahren der Originalaufnahmen, um später einmal, wenn die Matrize verdorben war, eine zweite Matrize abzunehmen, konnte also keine Rede sein. Man behalf sich zwar damit, sofort zwei bis drei Matrizen anzufertigen, aber dies kostete Arbeit und Geld und die Matrizensammlung einer größeren Schallplattenfabrik ist heutzutage meist so umfangreich, daß die Zinsenverluste dieses toten Kapitales an sich schon recht empfindlich sein können.

Es hieß also abermals, etwas Neues, Besseres finden und nun griff man endlich wieder zum Wachse, von dem man ausgegangen war, zurück, freilich ohne zu vergessen, was man bei den Seifen Gutes gefunden hatte.

Es wird vielleicht den Anschein erwecken, als sei die obligate Verwendung von Wachskompositionen in der Schallplattenmassefabrizierung etwas Neues, weil wir in unserer Darstellung auf die Verwendung dieses Stoffes erst jetzt zu sprechen kommen. Demgegenüber möchten wir gleich hier betonen, daß dies durchaus nicht zutrifft. Wachs oder Wachskompositionen sind von vielen Phonogrammtechnikern seit 1880 etwa angewendet worden. Nur hat es eine Zeitlang den Anschein gehabt, als würde die Seife das Wachs verdrängen können. Viele Fabriken haben aber von jeher mit allerdings unter sich wieder recht verschiedenen Wachsmassen gearbeitet und bekanntlich diese Arbeitsart ganz geheim gehalten.

Schon das gewöhnliche gelbe Naturwachs (cera flava) hat Eigenschaften, die es zur Schallplattenmasse geradezu prädestinieren. Dazu kommt noch, daß diese Eigenschaften nichts starres, unveränderliches sind, sondern sich, je nach persönlichem Wunsche nach dieser oder jener Richtung hin ändern, verstärken oder abschwächen lassen. Beispielsweise ist das harte Wachs in der Kälte spröde und hart, wird es jedoch angewärmt, so wird es plastisch. Daher wärmen ja auch unsere Aufnahmetechniker ihre Platten vor der Aufnahme gelinde an. Der Schmelzpunkt des Wachses ist ferner durch geeignete Zusätze veränderlich. Gewöhnlich schmilzt reines Wachs bei 63—64 Grad Celsius. Nun kommt es vor, daß diese Hitze durch irgend eine kleine Unachtsamkeit im Vorwärmekasten des Aufnahmetechnikers erreicht wird. Nimmt man eine solche überwärmte Platte heraus, so ist ihre oberste der Aufnahme dienende Schichte schon fast geschmolzen, erstarrt jedoch in der kühleren Zimmerluft sofort. Nimmt man dann auf und schneidet der Saphirstift den Span aus der Platte, so trifft er auf innere, noch nicht wieder festgewordene Wachsschichten und schneidet dann diese nicht, sondern schmiert sie. Bei Verwendung von Edisonschrift sind derartige Plattenaufnahmen unrettbar verloren. Bei Berliner Schrift (grammophonischer also nicht phonographischer Aufnahme) jedoch ist nicht alles verloren und es gibt sogar einige Platten, die derart aus allzuwarmem Wachse geschnitten wurden und die dennoch ganz gut, wenn auch nicht tadellos klingen. Aeusserlich erkennt man solche Platten sofort an der moiréeartigen Oberfläche, die durch die verschmierte Schrift bewirkt wird.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen oder wenigstens unschädlich zu machen, gibt man dem Wachse Zusätze, die seinen Schmelzpunkt höher legen.

Aus dem gleichen Grunde verwendet man aber auch das weisse Wachs, das viel härter ist, lieber. Da dieses aber wieder teurer ist, liegt es nahe zu Surrogaten zu greifen, wie sie etwa in dem künstlichen Bienenwachse im Mineralwachse Ceresin geboten werden, welch letzteres namentlich aus Ozokerit gewonnen wird. —

Wir wissen nun, allerdings erst in groben Zügen, welche Haupteigenschaften die zur Schallplattenmasse verwendeten Naturprodukte haben müssen und durch geeignete Behandlung erhalten können.

(Schluß folgt.)

Die Guttapercha, ihre Gewinnung und Verwendung in der Seekabelfabrikation.

Mit 2 Abbildungen.

Von Ober-Postpraktikant H. Thurn, Coblenz.

Die Frage der Herstellung unterseeischer Kabelverbindungen ist bald nach Einführung der elektrischen Telegraphie in den Dienst des öffentlichen Verkehrs ernstlich erörtert worden, es hat jedoch vieler und kostspieliger Versuche bedurft, um alle jene Erfahrungen zu sammeln, mit deren Hilfe man die Seekabeltelegraphie auf die heutige Höhe gebracht hat. Während man in den ersten Jahren der aufkommenden Telegraphie die unterirdischen Leitungen durch Glasröhren, Kautschuk usw. vor Ableitung schützen wollte, schlug Werner von Siemens 1846 der preußischen Regierung die Anwendung der kurz vorher in Europa bekannt gewordenen Guttapercha als Isolierungsmittel vor. Besonders die Eigenschaft, in erwärmtem Zustand plastisch zu werden, verbunden mit ihrer großen Isolationsfähigkeit, ließen die Guttapercha um so mehr für den vorliegenden Fall geeignet erscheinen, als sie ferner den Kupferleiter nicht angreift und in ihrer Zusammensetzung durch die Einwirkung des Wassers keine Veränderungen erleidet, wenn sie vor Luft und Licht geschützt ist, während der sonst vorzüglich isolierende Kautschuk sich nicht bewährte, da der Kupferleiter infolge der innigen Berührung mit Kautschuk eine chemische Zersetzung erleidet, die auch auf die Kautschukhülle nachteilig einwirkt.

Die Guttapercha nimmt unter den tropischen Nutzpflanzen sowohl in wirtschaftlicher, als auch in kultureller Beziehung eine hervorragende Stellung ein. Infolge der überaus mannigfachen Verwendung der Guttapercha in den verschiedensten Industriezweigen (Herstellung von Gegenständen zu technischen, chirurgischen und Haushaltungs-Zwecken) ist die Zunahme des Konsums im Verhältnis zur Produktion so gewaltig gestiegen, daß die große Nachfrage selbst durch den rücksichtslosesten Raubbau und durch glückliche Erschließung neuer Gebiete kaum gedeckt werden kann. Die Guttaperchafrage hat sich heute so gestaltet, daß man sowohl auf kaufmännischer als auch wissenschaftlicher Seite darauf bedacht sein muß, neue Quellen zu eröffnen und unter Umständen Ersatzmittel in Form künstlicher Produkte herzustellen, da die Hoffnung ausgeschlossen erscheint, daß noch auf längere Zeit der Bedarfsmenge der Industrie durch die natürlichen Quellen gedeckt werden kann, und da die steigende Nachfrage und das immer geringer werdende Angebot die Preise dauernd in die

---

*) Benützte Literatur:

Dr. Obach: Cantor Lectures on Gutta Percha, London 1898.

Clouth: Gummi, Guttapercha und Balata, Leipzig 1899.

Kürchhoff: Die geographische Verbreitung der für die Industrie wichtigen Kautschuk- und Guttaperchapflanzen, Halle 1903.

Dr. [illegible]: Deutsche Kabellinien, Berlin 1900.

Archiv für Post und Telegraphie, Berlin 1899, 1901, 1902 und 1904.

Thurn: Die Seekabel unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Seekabeltelegraphie, Leipzig 1909.

Google

Höhe treiben. Wie wir später sehen werden, ist es jedoch bis heute noch nicht gelungen, ein für die Kabelfabrikation brauchbares Ersatzmittel herzustellen; hier bietet sich der Chemie ein reiches Feld der Betätigung und dürfen wir wohl eine günstige Lösung dieser Frage erhoffen, um so mehr, als gerade auf diesem Gebiete die Herstellung der sogenannten Surrogate einen erheblichen Aufschwung genommen hat. Vorläufig sind wir jedoch noch allein auf die natürlichen Quellen angewiesen, die zu erhalten und tunlichst in ihren Erträgnissen zu steigern die Hauptaufgabe des Guttapercha-Handels ist.

Die erste Probe von Guttapercha wurde um die Mitte des 17. Jahrhunderts unter dem Namen „Mazer Wood" von dem englischen Jäger John Tradescant*) nach Europa gebracht, der ihre merkwürdige Eigenschaft, in warmem Wasser weich und plastisch zu werden, schon damals erkannt hatte, aber hieraus für die Industrie keinen Nutzen zu ziehen wußte. Erst im Jahre 1843 wurde das Produkt wieder entdeckt und verwertet, es waren zwei Aerzte aus Singapore, der eine, der spanische Arzt Dr. José d'Almeida brachte Proben nach London und legte sie der **Royal Asiatic Society** vor, während Dr. **William Montgomerie****) Proben an die **Society of Arts** in London einsandte, die dem Material großen Wert beilegte und deren Ausschuß für Chemie, Kolonien und Handel zu der Ueberzeugung kam, „daß die Substanz ein sehr wertvoller Artikel zu sein scheine und in verschiedenen Zweigen der Kunst und Industrie mit großem Nutzen verwendet werden könne". In einer Sitzung der Gesellschaft im März 1845 — die Gesellschaft verlieh übrigens Dr. **Montgomerie** ihre goldene Medaille — hat auch **William Siemens** die Guttapercha zuerst kennen gelernt und darauf eine Probe seinem Bruder **Werner** nach Berlin mit der Bitte zugesandt, festzustellen, ob das Produkt zur Isolation unterirdischer Telegraphenleitungen geeignet wäre — ein Gedanke, der für die Seekabelfabrikation von weittragender Bedeutung geworden ist. Es sei erwähnt, daß **Werner Siemens** der erste war, der mit Guttapercha isolierte Telegraphenleitungen herstellte und 1847 eine solche auf dem Planum der Anhaltischen Eisenbahn verlegte. Erst 1849 gelang es dem Engländer **Walter Brett** zu Folkestone, das erste, zwei Meilen lange unterseeische, mit Guttapercha isolierte Kabel zu verlegen.

Die **Guttapercha** (auch Gutta-Percha, Gutta-Taban oder Taban, lateinisch Gummi plasticum, französisch und englisch Gutta Percha) wird aus dem Milchsaft von Bäumen gewonnen, die zur Gattung der **Sapotaceen** gehören, die nur in den Tropen vorkommen. Der Milchsaft ist hauptsächlich in der Rinde, in kleineren Mengen auch in den Blättern, in Zellen eingeschlossen — nicht aber im Holze enthalten. Guttapercha-Gewächse gedeihen nur zwischen dem 5.° nördlicher und dem 3.° südlicher Breite; als das Vaterland des Guttabaumes ist nur ein sehr beschränktes Gebiet des asiatischen Kontinentes zwischen dem 112. und 102. Längengrad zu betrachten. Die Bäume, welche die echte Guttapercha liefern, kommen nur auf der Halbinsel Malakka, den benachbarten kleineren Inseln sowie auf Borneo und Sumatra vor. Die meisten Gutta-Gewächse finden sich unter den Sapotaceen, einer zu den gamopetalen Dikotyledonen gehörigen Pflanzenfamilie, die gewöhnlich reichlich Milchsaft enthalten, der bei vielen Arten Guttapercha absondert. Unter den zahlreichen Arten der Sapotaceen liefern die zur Gattung Dichopsis (auch Palaquium oder Isonandra) gehörenden die meisten und besten Guttaperchapflanzen. Die wichtigsten sind: Die Dichopsis gutta oder Palaquium gutta oder Isonandra gutta, ferner die Dichopsis oblongifolium, auch Palaquium oblongifolium genannt. Dann die Dichopsis oder Palaquium Borneense, die Dichopsis oder Palaquium Treubii und die Spielart Palaquium petiolatum. Die Eingeborenen nennen die Pflanze Taban merah in Perak und Nitobalam, Aembaga oder (Abeng) auf Sumatra. Das Wort **gutta** ist aus dem malaiischen Wort getah entstanden, womit die zähe klebrige Ausschwitzung der Pflanze bezeichnet wird. Getah taban ist also die Ausschwitzung des Tabanbaumes. Da das Produkt, das wir jetzt Guttapercha nennen, von dem Tabanbaum herrührt, so ist es zu bedauern, daß ihm bei der ersten Einführung in Europa der falsche Name gegeben wurde. Die englische Aussprache der Worte gutta percha kommt der malaiischen Aussprache der getah pertja am nächsten, während die französische und deutsche Aussprache des Wortes Guttapercha nicht so korrekt ist.

Als der Urtypus der Guttabäume wird die **Dichopsis gutta** angesehen, die jedoch heute wegen ihrer Seltenheit und ihres geringen Ertrages kaum noch in Betracht kommt; heute liefert uns die **Dichopsis oblongifolium** (Palaquium) nach der übereinstimmenden Ansicht aller Forscher das beste Material. Die von der Palaquium oblongifolium gewonnene Guttapercha ist ausgezeichnet, gleichartig und haltbar, sie ist sehr zäh und elastisch, so daß sie, sofern sie frei von Holz und Rinde ist, sich ohne zu brechen zusammenfalten läßt. In heißem Wasser wird sie knetbar, läßt sich formen, ohne zu kleben und nimmt beim Erkalten wieder die frühere Festigkeit an. Sie ist von roter bis dunkelbrauner Farbe; die braune Farbe erhält der beim Ausfließen milchweiße Saft durch die Vermengung mit Holz- und Rindenteilchen, die durch das Kochen und Reinigen der Gutta ihren Farbstoff mitteilen.

So wenig man sich bisher über die Guttapercha liefernden Pflanzen geeinigt hat, ebenso wenig ist man auch über den Einfluß der klimatischen und Bodenverhältnisse auf die Guttagewächse einig. Wiederholt sind Forscher ausgesandt worden, z. B. **Seligmann-Lui** 1881 von Frankreich, **Wray** 1883 von England, Dr. **Burck** 1883 von Holland, **Sérullas** 1884 und 1887 von Frankreich, um die Lebensbedingungen der Guttaperchabäume zu ergründen und in anderen Tropengegenden, besonders in Hinterindien und im malaiischen Archipel, nach Guttaperchabäumen zu suchen; die Nachforschungen waren ohne Erfolg. Auch die Versuche, ertragfähige Guttabäume in andern Ländern anzupflanzen, schlugen bisher immer fehl. Das Alter der Bäume ist fünf Jahre; die Bäume vertragen jedoch die Verpflanzung in ein anderes Klima und in anderen Boden sehr schlecht, sie gehen ein oder entarten und liefern ein sehr minderwertiges Produkt. Wenn man berücksichtigt, daß mindestens 20—30 Jahre vergehen, ehe eine Pflanzung eine gute Ernte liefern kann, so ist es klar, daß es der Wissenschaft erst nach 15—20 Jahren möglich sein wird, ein endgültiges Urteil über diesen Punkt zu fällen. Tatsache ist jedenfalls, daß die Kultur und Akklimatisierung der Guttapercha eine äußerst schwierige und langwierige Sache ist und daß selbst eine Kultur auf heimatlichem Boden Schwierigkeiten bereitet.

Da ein gesetzlicher Waldschutz zur Verhinderung der Raubwirtschaft in den Produktionsgebieten undurchführbar ist, so erscheint allerdings die Durchführung einer rationellen Kultur von Guttapercha dringend geboten. Außer dem von der niederländisch-indischen Regierung unterstützten Versuchsgarten in Tjipetir, der von hohem kulturtechnisch-wirtschaftlichen Interesse ist und einem kleinen Anbau in Tjikemeuh bestehen auf

---

*) **Tradescant**: Musaeum Tradescantianum or a Collection of rarities preserved at South Lambeth near London. 1656.

) Der erste authentische Bericht ist das Schreiben des Senior Surgeon W. **Montgomerie an das Medical Board in Kalkutta vom 1. März 1843 (Journ. Agric. and Hortic. Soc. India, 1843, Vol. 2, pp. 103—104). **Montgomerie** war das Material bereits seit 1832 bekannt und von ihm wiederholt zur Herstellung chirurgischer Instrumente benutzt worden.

Digitized by Google

Java nur noch zwei Anpflanzungen in der Abteilung Poerwokerto der Residentschaft Banjoemas, von denen die ältere, schon aus dem Jahre 1856 herrührend, nur einige fünfzig Bäume umfaßt. Die jüngere, größere ist in den achtziger Jahren entstanden. Beide Anlagen sind indes etwas vernachlässigt. In den übrigen Gebieten von Niederländisch-Indien ist die Guttaperchaanpflanzung, für die jetzt auch die Eingeborenen Interesse zu zeigen beginnen, erst an wenigen Stellen und in neuester Zeit durch die Privatindustrie in Angriff genommen worden. So wurde im Jahre 1898 in Medan an der Ostküste von Sumatra eine Nederlandsch-Indische Getah Pertja Maatschappy gegründet; ferner befindet sich eine junge Anpflanzung auf der Insel Bintang im Riouw-Archipele. Zwei weitere derartige Unternehmungen von einer deutschen und einer englischen Firma in Singapur sollen an der Westküste von Borneo bei Pontianak im Gange sein. Ferner ist, und zwar unter dem Namen Guttah Rubber Syndicate, eine dem Anbau von Guttapercha und Kautschuk gewidmete Anlage gegründet worden, deren Pflanzung sich im Territorium des Sultans von Johore befindet. Endlich ist die im Haag errichtete Nederlandsche Getah Pertja Maatschappy zu erwähnen.

In den deutschen Besitzungen sind Palaquiumarten im Kaiser Wilhelms-Land und auf dem Bismarck-Archipel nachgewiesen worden. Während sich ein Anbau in unseren ostafrikanischen Kolonien wegen des ungleichmäßigen Klimas kaum empfehlen dürfte, erscheint in Kamerun die Gegend an den Süd- und Westhängen des Gebirges mit den gleichmäßigen Regenmengen für Versuchspflanzungen wohl geeignet, namentlich da dort dauernd eine hohe Jahrestemperatur vorherrscht und ferner der tiefgründige Boden den malaiischen Verhältnissen entspricht. Die Abneigung der Pflanzer gegen die Kultur des Guttabaumes liegt nach Ehrhardt daran, daß sie zu langwierig erscheint.

In den letzten Jahren traten auch deutsche Bestrebungen auf diesem Gebiet an die Öffentlichkeit. Besonders die Deutsche Kolonialgesellschaft widmete der Guttaperchafrage lebhaftes Interesse. Deutscher Wissenschaft und Beharrlichkeit gelang es denn auch, diese Bestrebungen ihrer Verwirklichung durch Entsendung einer Expedition unter Führung des Botanikers Rudolf Schlechter zu verwirklichen und es nach den deutschen Kolonien eine Beteiligung an dem lohnenden Guttapercha- und Kautschukwelthandel zu sichern. Der Schlechterschen Expedition ist es erfreulicherweise gelungen, in Deutsch-Neuguinea ziemlich zahlreiche Guttaperchabäume aufzufinden, während die Amerikaner fast gleichzeitig an der Nordgrenze des Gebietes auf Mindanao und Mindoro Bäume fanden. — Eine rationelle

Abb. 1. Fällen der Guttaperchabäume.

Abb. 2. Gewinnung der Guttapercha.

Ausnutzung dürfte sich vielleicht dadurch erzielen lassen, daß die Regierungen den chinesischen Mittelsmännern bei Erteilung der Handelskonzession die Verpflichtung auferlegen, jährlich eine bestimmte Anzahl von Bäumen neu zu pflanzen. Wenn auch die im vorigen geschilderten Bemühungen, durch rationelle Kultur der Sapotazeen dem Rückgang der Guttaperchaerzeugung Einhalt zu tun, im Laufe der Zeit einigen Erfolg versprechen, so müssen doch heute jene Industriekreise, die auf die Verwendung der Guttapercha angewiesen sind, mit einem stetigen Rückgang des Angebots und demgemäß einer dauernden Preissteigerung rechnen.

Um eine möglichst reiche Ausbeute an Guttapercha zu erzielen, werden die Guttabäume im Urwald, besonders in Sumatra, trotz des Verbotes der Regierung von den Eingeborenen gefällt. Die Abb. 1 zeigt nun diesen Raubbau; auf dem Bilde ist der ausfließende Milchsaft an der angeschlagenen Stelle sichtbar. Um möglichst reichlich Gutta zu gewinnen und um zu verhüten, daß sich der hervorquellende Milchsaft über die Blätter und Zweige verteilt, werden die Bäume, wie Abb. 2 zeigt, nach dem Fällen der Zweige beraubt und alsdann die Rinde in Abständen von 30—50 cm ringförmig eingeschnitten. Je nach der Art sammelt sich der Saft schneller oder langsamer in den vorgezeichneten Rinnen; mittels eines Schabeisens wird der geronnene Latex herausgekratzt und in Säcke aus Spartogras gestopft. Da es unmöglich ist, den Stamm umzuwenden, bleibt die untere Hälfte des Baumes unberührt. Auch eine andere unglaubliche Fahrlässigkeit ist hervorzuheben: jeder der gefällten Riesenbäume reißt nämlich beim Fall eine ganze Anzahl anderer Bäume mit sich, so daß die Folgen einer solchen Zerstörung nicht übersehen werden können. Der ganze Gewinn aus einem gefällten Baum beträgt nur 2—3 kg Guttapercha, so daß nach den Ausfuhrzahlen berechnet in den Jahren 1891 bis 1910 mindestens 9 Millionen Bäume gefällt worden sind, was bei weiterer Fortführung unweigerlich die Ausrottung dieser kostbaren Bäume zur Folge haben muß. Schon heute sind die Malaien gezwungen, zu den jüngeren Pflanzen überzugehen, deren Ausbeutung sie früher für nicht lohnend hielten. Die Masse, welche man ohne Zusatz von Wasser gewinnt, heißt goolie. Bedenkt man die nur sehr geringe Ertragsfähigkeit eines geschlagenen Baumes, so kann es einen nicht überraschen, wenn die Neigung, Guttaperchabäume zu kultivieren, nicht sehr groß ist. Wird der Baum angezapft, ohne daß er gefällt ist, wie dies bei den Guttaperchabäumen der Fall ist, so fließt der Saft viel langsamer und spärlicher und die Ausbeute ist noch geringer; auch hat die Erfahrung gelehrt, daß derartig angezapfte Bäume nach und nach absterben.

Digitized by Google

Es ist somit verständlich, wenn der malaiische Sammler und der chinesische Händler jedes Mittel versuchen, um die Menge des Erzeugnisses zu vermehren: ersterer, indem er das Produkt mit den Säfte anderer Bäume vermischt, der letztere, indem er das aus dem Urwalde kommende Material noch naß aufkocht und ihm Rinde, Sägespäne, Erde und dgl. zusetzt. Die Guttapercha wird bei dem chinesischen Händler von dem europäischen Kaufmann sowie dem Abnahmebeamten besichtigt; etwaige schlechte Stücke werden ausgeschnitten. Bei Verdacht einer Verfälschung werden die Stücke durchgeschlagen (vergl. Abb. 3). Die gereinigten Guttaperchasorten werden zwecks Bereitung von „Reboiled" zerhackt und je nach der zu liefernden Qualität verschiedene Sorten in zerkleinertem Zustande miteinander gemischt (Abb. 4). Nach dem Zerhacken wird die Guttapercha in Wasserkesseln gekocht und im weichen Zustande entweder mit dem Fuße oder mittels eines Brettes, dem zwei Kulis eine wiegende und eine wiegende und fortschreitende Bewegung geben, zusammengeknetet. Die weiche Gutta wird alsdann zwischen die Walzen von Knetmaschinen gebracht und hier unter starkem Druck zusammengepreßt; die gepreßte Guttapercha verläßt die Maschine in dünnen Lagen und wird alsdann durch Kulis nach Art eines Stoffes zusammengelegt.

Abb. 3. Prüfung der Guttapercha.

Abb. 4. Zerkleinern der Guttapercha.

Die gereinigten Guttaperchasorten werden zwecks Bereitung von „Reboiled" zerhackt und je nach der zu liefernden Qualität, verschiedene Sorten im zerkleinerten Zustande miteinander gemischt.

(Schluß folgt.)

Die Anlage kleiner Zelluloidwarenfabriken.

Vom Architekt R. [illegible], Stuttgart-Heilbronn.

Das ganze Fabrikbauwesen insgesamt ist in den letzten Jahren in ein neues Stadium getreten, insbesondere in allen jenen Fällen, bei denen eine systematische Entwicklung der Fabrikation irgend eines Artikels in eine bereits ruhige Bahn gelenkt ist und alle Bedürfnisse sowohl der reinen Fabrikation als auch der Lagerung der Ware, sowohl der Rohprodukte als der halb- und ganzfertigen Waren geklärt sind. Das Prinzip der Sachlichkeit und der Zweckmäßigkeit bis hinein in die Anordnung aller Details setzt sich immer mehr durch. Man will aber heute auch Arbeitsstätten schaffen, von denen — abgesehen, daß sie hell und praktisch sind — auch verlangt wird, daß sie so aussehen, daß der dort Beschäftigte nicht nur das Gefühl der Sicherheit auch in gefährlichen Betrieben hat, sondern auch eine gewisse Fürsorge für das Wohl der Arbeiter empfindet —, denn diese Ansprüche werden ja schließlich doch den Ansporn zu erhöhter Arbeitsleistung abgeben.

Diese erhöhte Arbeitsleistung ist ein wichtiger Faktor für die kleinen Celluloidwarenfabriken, die ja in den letzten Jahren wie Pilze aus der Erde geschossen sind; für sie aber trifft das oben Gesagte über eine teilweise abgeschlossene Entwicklung der Anlage vielfach nicht zu, weil sie sich — oft auch Hausindustrie — in einem Stadium der Entwicklung befinden und langsam vergrößern, wie es die Bedürfnisse ergeben, und dadurch der allgemeinen Großzügigkeit entbehren, sowie wenigstens eine auf Grund von reichen Erfahrungen und sorgsamen Studien mögliche Generaldisposition ins Auge gefaßt werden kann.

Jede Branche erfordert eine eigene gesetzmäßige Anlage im Grundriß und den Anordnungen der einzelnen Räume zueinander, welche dem besonderen Getriebe des Fabrikationsganges weitgehendst Rechnung tragen, einmal um in bezug auf den Arbeitsgang möglichst rationell zu arbeiten und dann für die Kontrolle der Arbeit und der Arbeiter — denn hierin liegt häufig bei der Kleinindustrie die oft einzige Möglichkeit eines Verdienstes — gegenüber der Konkurrenz.

Praktische und technische Gesichtspunkte werden in erster Linie maßgebend sein müssen und was Innenanordnung und Wohlfahrtsgesetze schaffen, das kann auch in der äußeren Form und in der inneren Ausstattung zu einer solchen Gesamtleistung zusammengeschlossen werden, daß eine allen Forderungen Rechnung tragende Gesamtlösung möglich ist. Dazu bedarf es zunächst eines ganz gründlichen Studiums und der Erfahrung auf dem Gebiete industrieller Bauten und genauer Kenntnis der Fabrikation *).

Derartige Anlagen kosten, wenn sie richtig angegriffen werden, durchaus nicht mehr als solche, bei denen diese Gedanken nicht maßgebend waren und bei denen der Gewerbeinspektor oder die Feuerpolizei

---

*) Ich verweise hier auf den von mir herausgegebenen „Industriebau" Verlag C. Scholtze, Leipzig.

Digitized by Google

nachher einschneidende und mit großen Kosten verbundene Aenderungen verlangen müssen.

Außer diesen allgemeinen Gesichtspunkten kommt aber für Celluloidwarenfabriken die Feuergefährlichkeit in Betracht, wenn diese auch nicht so groß ist, wie vielleicht angenommen wird; aber die Möglichkeit der raschen Ausbreitung eines Feuers in Räumen, in denen Celluloidstaub, Abfälle aller Art auf dem Boden etc. liegen, ist nicht von der Hand zu weisen.

Ein geringer Luftzug genügt, um das Feuer über den ganzen Raum zu verbreiten, die Warenvorräte, oft auch die Rohmateriallager vernichtend und Menschenleben bedrohend. Es folgt daraus in erster Linie, die Konstruktionen so zu wählen, daß bei einem Brande nicht auch die Gebäude in Mitleidenschaft gezogen werden, d. h. massiv und feuersicher zu bauen, mindestens aber alle der Beschädigung durch Feuer ausgesetzten Teile feuersicher zu ummanteln und alles Holzwerk mindestens 2 cm stark zu verputzen.

Die Möglichkeiten der Entzündung von Staub und der Abfälle sind durch die Eigenheiten des Materials die mannigfachsten. Für die Beleuchtung der Räume kommt am zweckmäßigsten reichliches Tages- und elektrisches Licht in Betracht; die Leitungen derselben sollten am besten in Panzerrohren bis zur Lampe selbst verlegt werden; letztere sollen fest an Wänden und Decken angebracht sein, so daß auch Beschädigungen derselben möglichst vermieden werden und mit Ueberglocken bezw. Schutzglocken versehen sein. Gasflammen, Petroleum etc. würden von den Gewerbeinspektoren wohl in keinem Falle zugelassen werden, oder nur in Form der Außenbeleuchtung, die aber die Verarbeitung all der Tausende von Gegenständen, die heute aus Celluloid hergestellt werden, nur erschweren würde. Aus diesem Grunde wird auch dort, wo für die Erwärmung von Platten, Stäben und Formen aller Art, z. B. an Biegemaschinen, gefordert werden müssen, daß deren Erwärmung eine indirekte sein muß, so daß die Flammen des Gases oder der elektrische Strom nicht in direkte Berührung mit dem Celluloid-Material kommt.

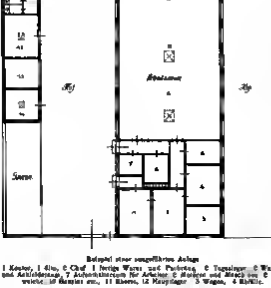
Für den Antrieb der Maschinen wird die elektrische Kraft dort, wo eine Centrale vorhanden, gleichfalls die gegebene sein, da hierbei die Kraft ständig zur Verfügung ist und jeden Augenblick außer Betrieb gesetzt werden kann. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Funkenbildung bei den Motoren und damit der erhöhten Gefahr der Staubentzündung, z. B. in der Nähe von Schmirgel- und Poliermaschinen, sind diese in dichten Gehäusen unterzubringen. Werden Einweichapparate direkt geheizt, z. B. durch Gas oder sonstige Feuerung, so sind dieselben Vorsichtsmaßregeln geboten, am zweckmäßigsten würden diese Heizungen dann von einem Flur oder sonst gesicherten Raum aus bedient. Das gleiche gilt aber auch von Heizungen mit direkten Feuerungen.

Oefen sollten nie im Arbeitsraum geschürt werden können, sondern nur von außen; sie werden im Innern am besten mit Tonmänteln versehen. Eiserne Oefen sind zu vermeiden, einesteils wegen der Gefahr der Entzündung und dann, weil der Versuch, Abfälle zu verbrennen, doch nahe liegt. Es müssen daher die Flächen vor den Oefen unter allen Umständen feuersicher sein und die Oefen selbst mit Ofenschirmen umstellt werden. (Auch eiserne Ofenrohre sollen nicht ungeschützt liegen, da sie immer Staubablagerungen begünstigen.) Rationeller ist aber zweifellos eine Wasser- oder Niederdruckdampfheizung, die Selbstentzündungen von Staub und Abfällen ausschließen — nicht jedoch Hochdruckdampfheizungen; daß bei letzteren der Staub versengt wird, kann man je überall an den schwarzen Wänden über den Heizkörpern und Rohren derselben beobachten. Das häufige Abstauben aller Heizkörper und solcher Flächen, auf denen sich Staub ablagern kann, ist dringend zu empfehlen, denn in einem Brandfall wird, auch wenn volle Feuerschadenentschädigung eintritt, die Betriebsstörung doch eine ganz empfindliche sein. In Verbindung mit einer Niederdruckdampfheizung lassen sich übrigens ganz leicht die erforderlichen Warmwasserbereitungsapparate bringen, durch Einlegen von Wärmeschlangen etc. Selbstredend können auch Abdampfheizungen ohne weiteres verwendet werden, nur ist hier zu erwägen, ob die Dampferzeugung zum Antrieb gegenüber den erforderlichen Kleinmotoren überhaupt eine wirtschaftlich rationelle ist, da die Arbeitsmaschinen eine verhältnismäßig geringe Kraft brauchen. Werden Gasöfen aus örtlichen Gründen nicht zu umgehen sein, so sollen dieselben fest mit den Zuleitungen verbunden und Gummischläuche verboten werden.

Bei einem etwaigen Brand einer Celluloidwarenfabrik ist für die beschäftigten Menschen nicht allein die Gefahr des Verbrennens bedeutend, sondern noch weit mehr diejenige der Vergiftung durch Verbrennungsprodukte — einerseits durch die starke Rauchentwicklung und dann durch die entstehenden Gase — Kohlenoxyd, Blausäure und Stickstoffoxyde; es muß daher für zweckmäßige Rettungsgelegenheiten gesorgt werden und weiter dafür, daß diese Verbrennungsprodukte nicht in die Rettungswege eindringen, oder gar in andere Stockwerke gelangen. Aus diesem Grunde sind alle Arten von Durchbrechungen der Decken anderer Stockwerke zu vermeiden und auch alle Durchführungen von Rohren der verschiedensten Arten sorgfältigst zu dichten; man wird daher, wenn überhaupt solche Betriebe in mehrgeschossigen Gebäuden eingerichtet werden, diese nur im obersten Stockwerk unterbringen und dessen Räume durch genügende Ventilationen entlüften und für etwaigen Rauchabzug sorgen. Zweckmäßig werden im Dach (Decke) Entlüftungshauben und Ventilatoraufbauten angeordnet, deren Regulierung vom Fußboden aus erfolgen kann. Die Dimensionen der Entlüftungsschlote sind den Verhältnissen anzupassen, sollten aber im Querschnitt 3% der Bodenfläche des Raumes haben, die Verschlüsse sollen sich bei einem Brande selbsttätig öffnen und auch von außen geöffnet werden können. Daß alle Fenster genügende Lüftungsklappen erhalten müssen, ist eigentlich schon mit Rücksicht auf allgemeine sanitärhygienische Ansprüche vorauszusetzen. Um nun mögl. gefahrlose und rasche Rettungsmöglichkeit durch die Fenster zu haben, sollten die Flügel derselben nach außen aufgehen und mindestens 0,70—1,00 m groß sein, in oberen Stockwerken auf Rettungsgalerien führen, deren Leitern vor Pfeilern liegen sollen.

Die bisherigen Ausführungen und auch die folgenden drängen übrigens auf den Gedanken hin, bei Neuanlagen nur ebenerdige Räume zu projektieren und eine Ausdehnung nach der Richtung der Höhenentwicklung zu unterlassen, zumal die Baukosten durch die geringeren Wandstärken — Vermeidung von Rettungsgalerien — dieselben bleiben werden und auch Treppenhäuser sich ersparen lassen. Die Fußboden der Räume wird man in unverbrennlichen und fußwarmen Materialien herstellen und gegebenenfalls die Standplätze der Arbeiter durch aufgelegte Hartholzroste schützen; es wird dadurch das tägliche Aufnehmen des Staubes, der Späne, Abfälle erleichtert und auch die Nachteile des Hantierens mit Wasser vermieden. Aller anfallende Staub und alle Abfälle sind in eisernen, mit Deckeln geschlossenen Gefäßen zu sammeln und sorgfältig aufzubewahren, derselbe hat ja auch einen immerhin erheblichen materiellen Wert. Soweit diese Abfälle tagsüber in den Arbeitsräumen stehen sollen, müssen dieselben in Schalen mit Wasser gestellt werden; auch der Hauptsammelkasten wird am besten ein eisernes geschlossenes Gefäß sein, das nur eine kleinere Einwurföffnung hat und in einem flachen Bassin steht. Dieser Hauptsammelkasten steht

Digitized by Google



zweckmäßig in einem besonderen Häuschen abseits des Fabrikbetriebs (etwa Wellblechbude) und nicht etwa im Souterrain oder gar unter Treppen. Löschmittel und Wasserzapfhahnen sollten in Arbeitsräumen reichlich vorhanden sein, auch dürfte sich eine gelegentliche Alarmierung des Personals empfehlen, um anschließend dieses auf notwendige Vorsichtsmaßregeln hinzuweisen und etwa verfehlte Handlungen zu berichtigen und deren Unzweckmäßigkeit darzutun. Der Boden wird in einem Brandfall zweckmäßig unter Wasser gesetzt werden, auch sollten überall Behälter mit Sand zum Streuen vorhanden sein.

Beispiel einer ausgeführten Anlage

1 Kontor, 1 [illegible], 2 Chef, [illegible] fertige Waren und Packerei, [illegible] Tageslager, [illegible] Wasch- und Ankleideraum, 7 Aufenthaltsraum für Arbeiter, [illegible] Meister und [illegible], [illegible], 10 [illegible] etc., 11 [illegible], 12 Hauptlager, 3 Wagen, 4 Abfälle.

Alle Abfälle sollten mindestens täglich aus den Arbeitsräumen entfernt werden — bei größeren Anlagen zweimal im Tage. Als selbstverständliche Forderung ist es anzusehen, daß alle zur Verarbeitung notwendigen Materialien, die an sich feuergefährlich sind, wie Spiritus, Benzin, Petroleum, Lack etc., in entsprechenden geschützten Räumen aufbewahrt werden müßten und nur in solchen Quantitäten in den Arbeitsräumen vorrätig gehalten werden, wie z. B. innerhalb 24 Stunden verarbeitet wird, und daß diese Gefäße aus Blech bestehen und zur Erhöhung der Standfestigkeit mit breiten Füßen versehen sind.

Das Hauptlager ist mit feuersicheren Türen auszustatten und soll möglichst nur bei Tageslicht betreten werden, zweckmäßig wird man es nur von außerhalb des Gebäudes zugänglich machen und zwischen Brandmauern einschließen. Es soll nach Norden gelegen und der Sonnenbestrahlung entzogen sein und naturgemäß auch nicht in der Nähe eines Haupteingangs liegen, weil alle Fälle eben deutlich als Celluloidlager und gefährlich bezeichnet werden. Türen müssen nach außen aufschlagen. Vorsichtshalber wird man das Hauptlager wie auch die Einzellager, (letztere sollen nicht mehr als 50 kg Celluloid enthalten) mit einem Lüftungs-Kamin versehen und nur Außenbeleuchtung oder doppelt geschütztes elektr. Licht anwenden. Liegen die Lager nach der Sonnenseite, so sind die Fenster abzublenden, um direkte Sonnenbestrahlung und die mögliche Selbstentzündung zu verhindern.

Ist ein solches Gebäude unterkellert, so dürfen in den unter den Arbeits- und Lagerräumen gelegenen Souterrainräumlichkeiten keine leicht brennbaren Materialien oder gar Celluloid gelagert werden, außerordentlich gefährlich ist auch das Lagern fetter oder öliger Putzwolle, die leicht Selbstentzündungen ausgesetzt ist.

Außer diesen in großen Zügen entwickelten Gesichtspunkten sind aber auch alle jene Gesichtspunkte maßgebend, die für alle Fabriken und Räume, in denen gefährliche Stoffe verarbeitet werden müssen, in Betracht kommen: feuer- und rauchsichere Türen, unverbrennbare Treppen, genügend Luftraum für den einzelnen Arbeiter, mindestens 15 cbm pro Kopf in großen Räumen, bei kleinen Räumen 20—25 cbm. Das Wärmen und Kochen von Eßwaren in den Räumen ist unter allen Umständen zu verbieten.

Das Schlußresultat aus diesen Ausführungen wird sein, Fabrikationsräume dieser Art sind in eingeschossigen Bauten anzulegen und den angeführten Forderungen schon bei der Disposition Rechnung zu tragen. Man wird wohl den Einwand erheben, diese Forderungen gingen zu weit und seien kostspielig und dazu sei das Celluloid lange nicht so gefährlich. Das letztere ist bei einiger Vorsicht richtig — was aber für den Einzelnen oft klar und selbstverständlich, wird schwierig, wenn man es mit einer größeren Anzahl von Arbeitern zu tun hat, die oft durch Gewohnheit leichtsinnig werden, weil eben noch nichts passierte. Nun läßt sich aber allen diesen Forderungen bei einer Neuanlage ohne alle Schwierigkeiten Herr werden, ohne daß irgend welche Mehrkosten entstehen, nur müssen alle Details bis ins einzelne hinein vor dem Bauen erwogen werden und nicht nachträglich probiert werden — wie es so häufig geschieht. Für den Geschäftsinhaber muß es eine Beruhigung sein, alle Vorsichtsmaßregeln getroffen, sich selbst und seine Mitmenschen geschützt zu haben *).

---

*) Ein Aufsatz „Die Bekämpfung von Celluloid-Bränden" von Branddirektor [illegible] folgt in nächster Nummer.

Zur Geschichte des Linoleums.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

Nachdem man schon vor langen Jahren das Wachstuch[1]), einen Stoff, der mit mehreren Firnisschichten überzogen, bedruckt und lackiert worden ist, neben vielen anderen Verwendungsarten zum Bedecken von Fußböden benutzt hatte, trat hierin durch die Erfindung **Elijah Galloways**, die er in seinem englischen Patente Nr. 10054 vom Jahre 1844 näher beschrieben hat, insofern ein Wandel ein, als an Stelle des leicht zu beschädigenden dünnen Wachstuchs ein kräftigeres und solchem Zwecke in jeder Beziehung mehr angepaßtes Produkt in den Handel kam. Anfang des [illegible] Jahrhunderts war der Kautschuk[2]) nach Europa gelangt.

---

[1]) Vgl. [illegible] Fischer, Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums 1888 S. 4—16.

[2]) Muspratts Chemie 3. Auflage, 1868, Bd. III S. [illegible]

Digitized by Google

aber erst 1751 fand Fresneau, nachdem schon 1735 Condamine mitgeteilt hatte, es wäre der eingetrocknete Milchsaft eines Baumes, diesen Baum in Cayenne auf. Man wußte zuerst nicht viel mit dem neuen Stoffe anzufangen und verwandte ihn hauptsächlich zur Herstellung von Radiergummi. Bald sollte das anders werden; denn alle möglichen Gegenstände wurden daraus gefertigt. So sehen wir neben anderen Galloway eifrig bemüht, durch Vermischen von Kautschuk mit Korkmehl, Holzmehl und dergleichen, durch Auswalzen der erhaltenen plastischen Masse und Hinaufdrücken der Platten mit Geweben, den Kautschuk einer neuen Verwendungsweise zuzuführen. Seine Arbeitsmethode wurde bald von anderen aufgegriffen und später kamen auch daraus entsprechende Erzeugnisse unter dem Namen Kamptulicon zum Verkauf. Mittlerweile war der Bedarf an Kautschuk, dessen vorzügliche Eigenschaften für die verschiedensten Warengattungen erkannt worden waren, so gewachsen, daß der Preis des Artikels bald den Gedanken an Ersatzprodukte nahe legte. Hier nun setzte die Tätigkeit Frederick Waltons ein, die ihn zur Erfindung des Linoleums verhalf, eines Fußbodenbelages, der weit die Grenzen der Verwendung des Kamptulicons überschreiten sollte und sich selbst gegenwärtig vermöge seiner vielen Vorzüge immer neue Freunde zu erringen vermag. Walton wurde am 13. März 1834 in Sowerby Bridge, Halifax, Yorkshire in England geboren. Das Erfindungstalent seines Vaters Joshua Walton, der die elastischen Gummi- und Drahthecheln zum Hecheln von Baumwolle und eine Maschine zu ihrer Herstellung und weiter die Zentrifugaltrockner und die Friesmaschinen für wollene Tuche jeder Art ersann, hat sich auf ihn vererbt; denn er hat bis zum heutigen Tage eine große Reihe von Gegenständen erfunden; sein bedeutendstes Werk bestand jedoch in der Schaffung des Linoleums. Der Gedanke hierzu scheint aber erst nach und nach in ihm herangereift zu sein. In dem englischen Patente Nr. 209 vom 27. Januar 1860 gab er wohl die Gewinnung von oxydiertem Leinöl und dessen Vermischung mit Schellack an, doch legte er anscheinend mehr Wert auf die Erzeugung von Firnissen durch Auflösen des Linoxyns in Alkohol und Holzgeist.[1] Das Festmachen des Leinöls nahm er vor, indem er es in angewärmtem Zustande in feinen Strahlen zerteilt aus einiger Höhe durch die Luft rieseln ließ und den Vorgang so lange wiederholte, bis der gewonnene Firnis die nötige Konsistenz erreicht hatte. Das so vorbehandelte Öl sollte dann in Kästen fließen, in welche mit Baumwollgeweben bespannte Rahmen eintauchen konnten. Waren die Gewebe nach dem Herausheben aus den Kästen mit einer Firnisschicht überkleidet, so wurden sie in geheizten Kammern 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt, wodurch die Linoxynbildung eintrat; durch fortgesetztes Eintauchen und Trocknenlassen wurde der Prozeß so weit geführt, bis die Tücher mit einer dicken Lage oxydierten Leinöls überzogen waren. Im Jahre 1863 war Walton auf den British Crown Works in Chiswick, Middlesex tätig. Dies scheint mir der Zeitpunkt zu sein, in dem er auf die Idee verfiel, aus oxydiertem Leinöl, Harzen, Korkmehl und Erdfarbstoffen einen neuen Fußbodenbelag zu schaffen. Die äußerst ausführliche Patentbeschreibung Nr. 3210 vom 19. Dezember 1863 scheint diese Annahme zu stützen, denn es wäre unbegreiflich, wenn er schon drei Jahre vorher zur gleichen Erkenntnis gelangt wäre, warum er sie damals mit keinem Worte hätte erwähnen sollen. Zuerst legte er die Herstellung des Zementes, der also an die Stelle des Kautschuks im Kamptulicon treten sollte, dar: 400 Gewichtsteile oxydierten Leinöl, 150 Teile Kolophonium und 50 Teile Kaurikopal sollten nach seiner Angabe verschmolzen werden. Die Wahl der drei soeben erwähnten Substanzen war so vortrefflich, daß sich noch heute nach 47 Jahren wohl alle Linoleumfabriken ihrer bedienen, wenn auch in den Gewichtsmengen manche Abweichungen vorhanden sind. Weiter war er mit seiner Meinung, neben den Farbstoffen gleiche Teile Zement und Korkmehl oder Holzmehl anwenden zu müssen, vorbildlich. Wir finden ferner die Benutzung von Grundgeweben aus Jute empfohlen, was sich bis zur Gegenwart nicht geändert hat. Sehr eingehend behandelte er die Erzeugung von durch und durch gemustertem Linoleum. Anfang des Jahres 1864 wurde mit dem Bau der ersten Linoleumfabrik der Welt in Staines, Middlesex von Elias Cole begonnen. Die Firma führte den Namen Walton Taylor and Co., der jedoch im Juni gleichen Jahres in Linoleum Manufacturing Company Ltd. umgeändert wurde. Das Werk entwickelte sich glänzend und beschäftigt heutzutage über 1000 Personen. Walton war nun an der Ausgestaltung und Vervollkommnung des Linoleums weiter rastlos tätig, so trat er 1871[1]) mit einer maschinell betriebenen Flachdruckmaschine hervor, die bestimmt war, die tägliche Leistungsfähigkeit ganz bedeutend zu steigern, sich von den Arbeitern, da bisher mit der Handdruck ausgeübt worden war, unabhängig zu machen und nicht zuletzt die Gestehungskosten beträchtlich herabzusetzen. In diesem Jahre oder besser im folgenden sollte er aber eine nicht geringe Ueberraschung erleben; durch Versuche war es dem Ingenieur Edward Joseph William Parnacott in London[2]) gelungen, einen durch Erhitzen von Leinöl mit Trockenmitteln unter Einblasen von Luft zu einem elastischen, kautschukartigen Körper — seiner Farbe wegen Schwarzöl genannt, zu gelangen. Wohl unterschied sich das eingedickte Öl von Waltons Linoxyn dadurch, daß es fast ausschließlich durch Polymerisation entstanden war, während das andere vermittelst Oxydation in den festen Zustand gebracht worden war, aber ein gewaltiger Vorteil war vorhanden. Parnacott erzielte in 2—3 Tagen, was Walton in ebensoviel Monaten kaum erreichen konnte. Der Kamptuliconfabrikant Caleb Taylor[3]) in Deptford erwarb die alleinigen Ausführungsrechte und führte die Erfindung in die Praxis ein. Hauptsächlich die Ware, die mit Mustern bedruckt wird, erzeugt man gegenwärtig noch nach diesem Verfahren. Trotz der bedeutenden Elastizität, die dem Parnacott-Taylor-Linoleum eigen ist, gelang es nicht, das Waltonsche Produkt zu verdrängen. Die Gründe hierfür sind in dem anhaftenden unangenehmen Geruch und der ziemlich rauhen Oberfläche der Ware zu suchen. Verbilligende Zusätze an Harzen oder Kopalen verträgt das Schwarzöl überhaupt nicht, denn die unausbleibliche Folge davon wäre eine starke Neigung des Fertigproduktes zur Brüchigkeit. In dem ziemlich umfangreichen englischen Patent Nr. 2420 vom 3. September 1872 ließ sich Walton noch eine Anzahl zur Linoleumfabrikation gehörender Maschinen und Einrichtungen schützen.[4]) Mittlerweile vollzog sich ein neues wichtiges Ereignis: Amerika sollte die erste Linoleumfabrik erhalten. Unter dem Vorsitz von Joseph Wild wurde 1872 The American Linoleum Manufacturing Company in Staten Island bei New York gegründet. Im Frühling 1873 wurde das nötige Land gekauft und unverzüglich unter der Leitung Waltons, der zu diesem Zwecke eigens hinübergefahren war, mit dem Bau des Werks begonnen. Erst anfang 1875 kehrte dieser, nachdem die Fabrik in Betrieb gekommen war, nach England zurück; das erste amerikanische Linoleum gelangte

---

[1] Linoxyn ist, wie bemerkt sei, in diesen Flüssigkeiten unlöslich. Eine freilich unvollkommene Lösung erhält man mit Benzol.

[1] Englisches Patent Nr. 199 (25. I. 1871).

[2] Englisches Patent Nr. 2057 (1. VIII. 1871).

[3] Fischer, Linoleum S. 13.

[4] Englisches Patent Nr. 2645 (16. IX. 1872).

Digitized by Google

im Januar des gleichen Jahres auf den Markt. Während der Ueberfahrt nach Europa faßte Walton den Plan, den Linoleumstoff mit Prägungen zu versehen, um ihn als Wandbekleidung[8]) zu benutzen; durch die Ausgestaltung dieses Gedankens wurde eine neue Industrie, die Lincrustafabrikation ins Leben gerufen, die einen guten Aufschwung nahm. Allmählich nahte nun der Termin heran, an dem Waltons erste Patente erlöschen mußten; den Vorteil machte sich Michael B. Nairn, 1838 in Kirkcaldy geboren, sofort zu nutze. Sein Vater Michael Nairn hatte schon 1847 dort die erste Wachstuchfabrik Schottlands angelegt; bei dessen Tode 1856 erhielt der erst achtzehnjährige Sohn die Leitung des Geschäfts. Durch das Linoleum mochte dem Absatz an Wachstuch viel Abbruch getan worden sein, und um sich neue Einnahmequellen zu eröffnen, begann er 1877 selbst Linoleum herzustellen. Walton hatte in ihm einen zu fürchtenden Konkurrenten erhalten, suchte daher gleich auf dem Prozeßwege ihm die Benutzung des Wortes Linoleum[9]) für seine Erzeugnisse zu verbieten, mußte aber davon Abstand nehmen, da er der unterliegende Teil war. Für die schon in der englischen Patentschrift Nr. 3210/1863 erwähnte Anfertigung von Granitlinoleum fand er 1879 eine neue Methode[10]), die es erst möglich machte, brauchbare Ware zu liefern. Bis zum heutigen Tage ist diese Art der Granitfabrikation mit geringen Abänderungen die allein übliche geblieben. Die Linoleumindustrie gelangte infolge der Gründung zahlreicher Werke, welche die Herstellung des Artikels aufnahmen, in der Folgezeit zu immer größerer Durchbildung und Ausdehnung. Ein Hauptproblem, vor dem alle anderen zurücktraten und für das inzwischen zahlreiche Lösungen gefunden worden sind, war von nun an der Vorwurf, an dem sich eine Reihe hervorragender Techniker versuchte. Es betraf die Erzeugung einer durch die ganze Dicke der Linoleumbahn gehenden Musterung, des sogenannten Inlaids. Die Aufgabe ließ sich auf zweierlei Weisen verwirklichen, je nachdem von ausgewalzten Bändern oder Platten oder von in kleinste Teile zerrissenem Stoffe ausgegangen wurde. Walton verfolgte seine bereits im Jahre 1863 bekanntgegebene Methode, mit Hilfe von Stanzmessern aus verschiedenfarbigen Linoleumbahnen Figuren auszuschneiden und letztere in geeigneter Weise zu Mustern zusammenzustellen, beharrlich weiter, wovon eine ausführliche Patentliteratur Zeugnis ablegt. Der Erfolg blieb auch nicht aus; ihm gelang es, Maschinen von außerordentlicher Vollkommenheit zu konstruieren, von denen die Greenwich Inlaid Linoleum Company zwei Stück in Betrieb hat. Jegliche Handarbeit ist möglichst vermieden, alles vollzieht sich automatisch mit äußerster Genauigkeit; die tägliche Leistungsfähigkeit der einzigartigen Maschine, die Muster mit sechs Farben wiederzugeben erlaubt, erreicht die der gewöhnlichen Kalander, welche einfarbige Ware produzieren, so daß eine Anfertigung von mehreren Tausend Quadratmetern nichts ungewöhnliches ist. Aehnliche Wege sind von anderen verschiedentlich eingeschlagen worden. Ein gänzlich abweichendes Verfahren von Karl Klie,[11]) der dabei den Anregungen von Lewis Bunn[12]) vom Jahre 1851 folgte, ist mit Erfolg nach Ueberwindung bedeutender Schwierigkeiten von der Deutschen Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in die Praxis übertragen worden. Seiner eigenartigen Wirkung wegen hat dieses Inlaid einen großen Abnehmerkreis gefunden. Verschieden gefärbte Linoleumplatten werden vermittelst eines elastischen Kittes[13]) zu Blöcken zusammengeklebt, die hydraulisch gepreßt und nach längerem Trocknen wieder zu Scheiben, welche jetzt gestreift sind, zerschnitten werden. Wenn die abgetrennten Platten abermals so, daß alle Streifungen parallel verlaufen, zu einem Blocke aufgeschichtet werden, so zeigen zwei Seiten desselben eine mosaikartige Zeichnung; hiervon heruntergeschnittene Platten werden nach dem Zusammenlegen an den Kanten verklebt und ergeben eine fortlaufende gemusterte Linoleumbahn. Durch Weiterentwicklung des Verfahrens schufen K. Klie und O. Poppe[14]) 1900 einen neuen Effekt, nämlich eine der Holzmaserung nahekommende Imitation; sie walzten Grundmassen zu Platten aus und vereinigten diese zu Blöcken; ein Schnitt parallel oder senkrecht zur Walzrichtung ließ eine holzähnliche Zeichnung hervortreten. Neuerdings hat das Parkettlinoleum infolge ungenügenden Patentschutzes mehrere Nachahmer gefunden. Bei den noch zu erwähnenden Methoden der Inlaidfabrikation, die fast durchgehends durch Anwendung durchbrochener Schablonen charakterisiert werden, ging man von der granulierten Linoleummasse aus. Hier ist ebenfalls das Streben, die teuere und langsame Handarbeit auszuschalten und zur Maschinenarbeit überzugehen, unverkennbar. Ursprünglich wurde der Inlaidprozeß mit loser Masse so ausgeübt, daß auf ein etwa 215 cm breites Leinengewebe, welches von einem Ballen über einen Tisch abgerollt wurde, eine durch Wände von ungefähr 15 mm Höhe in 800 Quadrate zerlegte Rahmenform aus Rotguß von den Dimensionen 1×2 m aufgelegt wurde; das Leinengewebe bildete also den Boden der Form, deren obere Oeffnungen mustergemäß mit Zinkplatten verschlossen wurden. Warf man nun über diese Schablonen losen Linoleumstoff, so konnte er nur in die Abteilungen hineingelangen, die unbedeckt waren; dann wurde eine Schablone gewählt, welche die Oeffnungen, die bereits mit Stoff angefüllt waren, schützte, die übrigen dagegen zum Einbringen andersfarbigen Materials freiließ; auf solche Weise gelangte man zu schachbrettartigen und ähnlichen Mustern. Die Schablonen wurden jetzt entfernt und in die einzelnen Quadrate genau hineinpassende Holzstempel, die sämtlich an einer Holzplatte befestigt waren, eingedrückt, wodurch die lose Linoleummasse Zusammenhalt gewann und verdichtet wurde; alsdann hob man die Rahmenform gleichzeitig mit den darin befindlichen Preßblöcken in die Höhe, wobei letztere die Linoleumschicht auf das Leinen herausbeförderten. Nach dem Vorwärtsbewegen des Gewebes mit dem darauf lagernden Linoleumstoffe um die Breite der Rahmenform vollzog sich die geschilderte Arbeitsweise in der gleichen Reihenfolge von neuem; zum Schluß wanderte die Ware mit dem Grundgewebe aus Jute überdeckt in eine geheizte hydraulische Presse, welche das vollkommene Vereinigen der Körnchen zu einer homogenen Schicht herbeiführte. Zog man nun das unten liegende leinene Hilfsgewebe ab, so hatte man die fertige gemusterte Ware vor Augen, aus der endlich durch Pressen mit einer glatten Stahlplatte die Eindrücke der Leinenfäden beseitigt wurden. Je mehr Farben das Muster aufwies, desto langsamer war der Arbeitsgang; konnten doch von vierfarbigen Dessins mit einer Einrichtung täglich nur 100 qm angefertigt werden. Dem Uebelstand suchte 1895 Ingleby[15]) abzuhelfen, indem er so viel Rahmenformen als Farben vorhanden waren, nahm, die nacheinander unter den betreffenden Schablonen durchwanderten und zuletzt erst unter die Presse gelangten, wo die Formenwandungen nach unten aus der Masse herausgezogen wurden, so daß sie nicht unter Druck gesetzt werden. In etwas anderer Weise erreichte

---

[9]) Fischer, Linoleum S. 17.

[10]) Englisches Patent Nr. 1093/1879 und deutsches Patent Nr. 8283.

[12]) Englisches Patent Nr. 13713/1851.

[13]) Deutsches Patent Nr. 127630.

[14]) Deutsches Patent Nr. 161 137.

[15]) Deutsches Patent Nr. 84364.

Digitized by Google

1901 **Blaubach**[36]) das gleiche Ziel. Mittlerweile hatte man aber einen ganz bedeutenden Fortschritt durch Fortlassen der Rahmenformen gemacht; man ließ die gekörnte Linoleummasse durch die Durchbrechungen der Schablonen direkt auf das Grundgewebe fallen; wenn hierdurch freilich die Figurenbegrenzungen etwas unschärfer wurden, so war doch außerordentlich viel durch die Vereinfachung der Arbeitsmethode und erhöhte Schnelligkeit der Fabrikation gewonnen. Eine in diesem Sinne vollständig mechanisch betriebene Maschine, die sich bewährt hat, wurde 1895 von **Godfrey, Leake und Leeds**[37]) angegeben; dem Vorbilde sind später[38]) mehrere Maschinen nachgebaut worden; vielfach, doch ohne nennenswerten Erfolg, hat man versucht, die flachen Schablonen durch rotierende zu ersetzen. — Zu erwähnen sind noch einige die Leinöloxydation betreffende Verbesserungen; **Walton** tauchte die ausgespannten Baumwolltücher nicht mehr in das Oel ein, sondern begoß sie von oben mittels eines darüber hinwegfahrenden Wagens, wie es heute auch geschieht; er suchte ferner in anderer Weise[39]) den Oxydationsprozeß dadurch abzukürzen, daß er das Oel, nachdem er es längere Zeit in feinen Strahlen durch die Luft hatte fallen lassen, mit Kreide und Bleiglätte vermengt in liegenden Trommeln unter Luft- und Wärmezuführung stark durchrührte; in neuester Zeit gewann **Gaetha**[40]) durch Eintauchen von Quecksilberdampflampen aus Uviolglas in warmes Leinöl unter Einblasen von Luft Linoxyn.

---

[37]) Deutsches Patent Nr. 142413.

[38]) Deutsches Patent Nr. 109604 und Nr. 141509.

[39]) Deutsches Patent Nr. 83584.

[40]) Deutsches Patent 195463.

Patentbericht.

Belagstoffe (Linoleum, Wachstuche)
(Patentklasse 8h)

D. R. Patent Nr. 223793 vom 22. 11. 07 (Zusatz zu Patent Nr. 214519). **Felix Meyer in Aachen. Verfahren zur Herstellung glatter oder gemusterter Ueberzüge auf geeigneten Unterlagen.** Die Ausführungsform des durch das Patent Nr. 214514 geschützten Verfahrens besteht darin, daß man zur Herstellung von geformten Gegenständen, Ueberzügen oder sonstigen Erzeugnissen eine teigartige formbare Masse benutzt, die in der Weise hergestellt wird, daß eine Mischung von Acetylcellulose mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln in Lösung gebracht und sodann durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden wird. Auch kann man bei letzterer Herstellungsweise die Fällungsmittel gleichzeitig mit den Lösungsmitteln verwenden. Es hat sich nun herausgestellt, daß man die Acetylcellulose in diesem Verfahren durch Nitrocellulose und andere Cellulosenabkömmlinge ersetzen kann. Die Lösungs- und Fällmittel können eventuell einen Zusatz von Kampfer oder Kampferersatzmitteln oder sonstigen organischen oder anorganischen Stoffen erhalten. Es können unter Benützung glatter oder mit Mustern versehener Walzen einfache glatte und auch gemusterte Ueberzüge aller Art auf Leder, Faserstoffen, Geweben, Filz usw. hergestellt werden. Erzeugnisse nach dem neuen Verfahren sind z. B. Imitationen von Leder, Lack- oder Glanzleder, Imitationen von gepunzten, getriebenen oder geschnittenen Lederarbeiten, linkrustaartige Muster, Muster von Holzschnitzereien, endlich Wachstuche, Gummituch- und dgl. Imitationen. Alle diese Fabrikate besitzen den früheren gegenüber den Vorzug größerer Haltbarkeit. K.

D. R. Patent Nr. 224414 vom 16. 8. 08 (Zusatz zum Patent Nr. 205770). **Eduard Dyckerhoff in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Linoleumersatzes.** Dem Grundstoff wird an Stelle des durch Kühlung flüssig gehaltenen Oelkautschuks (Patent Nr. 205770) flüssig gehaltener vulkanisierter Teer oder ein vulkanisiertes, noch flüssig gehaltenes Gemenge von Oel und Teer in feinster Verteilung eingefügt, wobei die Vulkanisierung des Bindemittels durch Zusatz fein verteilter Metalle oder Oxyde beschleunigt und durch Zugabe von Stoffen wie Paraffin und Phenol unterbrochen werden kann. K.

D. R. Patent Nr. 224520 vom 4. 2. 1910. (Zusatz zum Patent Nr. 205770.) **Eduard Dyckerhoff in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Linoleumersatzes.** Gemäß Patent 224414 (Zusatz zum Patent 205770) wird durch Zusatz von Paraffin, Phenol usw. die Gerinnung des Teers bzw. der aus Oel und Teer bestehenden Gemische unterbrochen, um die Fertigbildung des Teer- bzw. Oelkautschuks zu verzögern und ihn noch kurze Zeit dünnflüssig zu halten, damit er dem frei schwebenden Faserstoff eingefügt werden kann. Der Zusatz von Paraffin usw. hält nun zwar den Teer- bzw. Oelkautschuk flüssig und schützt ihn vor Zersetzung durch die Verflüssigungstemperatur, doch ist das Verfahren insofern mangelhaft, als einerseits mit verhältnismäßig kleinen Mengen Teer- bzw. Oelkautschuk gearbeitet werden muß, weil dieser nur kurze Zeit dünnflüssig bleibt, und andererseits das Nachvulkanisieren und die Homogenisierung der Masse sehr vorsichtig betrieben werden muß, weil der Teer- bzw. Oelkautschuk sehr empfindlich gegen die hierbei anzuwendenden höheren und lang einwirkenden Temperaturen ist. Diese Mängel werden behoben, wenn man statt der oben erwähnten Zusätze, nämlich Paraffin, Phenol usw., die, wie bekannt, Bestandteile der Teeröle sind, das Teeröl selbst oder ihm in seiner Zusammensetzung gleichkommende Mischungen dieser Oele zur ersten Gerinnung zusetzt. Der so gewonnene Teer- bzw. Oelkautschuk bleibt längere Zeit flüssig und zersetzt sich auch bei den höheren Temperaturen während des Nachvulkanisierens und Homogenisierens der Masse nicht. K.

D. R. Patent Nr. 226866 vom 6. 10. 08. **Josef Karl Selling Eland in Hodenemt, Oesterr. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder unter Verwendung trocknender Oele.** Das neue Verfahren besteht darin, daß man ein Gewebe aus Leinen, Ramie u. dgl. in einem Bade von Terpentin, Naphthalin, Weingeist, Lederessenz (Lösung eines Farbstoffs in Spiritus und Holzöl), Lacktinktur (Lösung von gekochtem Leinöl), Spirituslack (Auflösung von Leinölfirnis in Alkohol) und sikkativfreiem Oellack (Auflösung von trocknendem Oel, z. B. Nußöl, in Terpentin), Gummilösung (fein zermahlene Aufschlemmung von Gummi arabicum in Oel) und Oel bzw. Fett tränkt. Der derart imprägnierte Stoff wird dann auf einer Seite mehrmals (z. B. drei- bis viermal) mit der Mischung überzogen, wodurch indessen ein Produkt erhalten wird, das zur Verarbeitung ohne Rissebildung auf der Oberfläche noch nicht geeignet ist. Es wird deshalb einer weiteren Behandlung mit einer Gerbbrühe unterworfen, wodurch es geschmeidig, wasserundurchlässig und feinem Leder ähnlich wird. Es empfiehlt sich auch, der Imprägnierungsflüssigkeit Chlorkalk zuzusetzen, um eine schnellere Oxydation des trocknenden Oeles zu erzielen und ein besseres Anhaften des Ueberzuges zu bewirken. Man kann in der Lacktinktur an Stelle des Nußöles z. B. Juchtenöl oder ein Gemisch beider verwenden, um verschiedene Qualitäten des neuen Produkts zu erzeugen. Ebenso kann man durch Zusatz von verschiedenartigem Farbstoff zur Lederessenz verschiedenartige Färbungen im Fertigprodukt erzielen. K.

D. R. Patent Nr. 226616 vom 7. 1. 1908. **Karl Georg Ernst Wenck in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines schwer brennbaren Linoleums.** Der Linoleummasse wird künstlich dargestellte kohlensaure Magnesia, also ein Stoff, welcher in der Fabrikation von Linoleum u. dgl. noch keine Verwendung gefunden hat, zugesetzt. Der durch den Zusatz von künstlich hergestellter kohlensaurer Magnesia erzielte Erfolg beruht nun darauf, daß dieser gemäß der vorliegenden Erfindung der Linoleummasse zuzusetzende Stoff tatsächlich in Wasser ganz unlöslich ist, dementsprechend also stets in dem einmal festgelegten Zusatzverhältnis in der Fertigware verbleibt, und daß seine Zersetzungstemperatur so niedrig ist, daß die Abspaltung der feuerlöschenden bzw. feuererstickenden Kohlensäure in dem richtigen Augenblick erfolgt. Es sei noch erwähnt, daß der Stoff der Linoleummasse in gewöhnlicher Weise als bzw. wie Farbe zugesetzt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 225681 vom 4. 10. 08. **Felix Fritz in Bremen. Verfahren zur Herstellung gefärbter Linoleummassen unter Verwendung organischer Farbstoffe.** Bisher war man in der Linoleumtechnik hauptsächlich auf die Verwendung anorganischer Farben, der sogenannten Erdfarben, beschränkt und hatte infolgedessen darunter zu leiden, daß lebhafte Färbungen so gut wie gar nicht erzielt werden konnten. Durch Verwendung von organischen Lackfarbstoffen, die auf irgendeinem Substrat niedergeschlagen waren, konnte dem Mangel nur in geringem Maße abgeholfen werden. Auch gelang es nicht, durch Beimischung von organischen fettlöslichen Farbstoffen, wie Sudan u. dgl. (vgl. auch die britische Patentschrift Nr. 13/1691), zur Linoleummasse praktisch weiterzukommen, da die fertige Ware trotz lebhafter Färbung stark abfärbte. Es schien deshalb das Geeignetste zu sein, in derselben Weise zu verfahren, wie man das in der Schuhcremefabrikation gewohnt ist, d. h. Stearinsäure mit geeigneten, z. B. basischen Farbstoffen zu verschmelzen und dieses Produkt der Linoleummasse als Farbstoff zuzusetzen. Hierbei gelangt jedoch eine Fettmasse in den Linoleumstoff, die in jeder Beziehung von dem benutzten Linoleumzement verschieden ist und dabei, weil sie der Linoleummasse in nicht geringer Menge einverleibt wird, störende Nebenerscheinungen, z. B. Brüchigkeit der fertigen Ware hervorruft. In einfacher Weise werden alle die angeführten Uebelstände vermieden, wenn man gemäß vorliegender Erfindung an Stelle der Stearinsäure die Leinölsäure verwendet und sie mit geeigneten basischen Teerfarbstoffen [illegible]. Man

Digitized by Google

ist jedoch nicht allein auf diese Säure angewiesen, sondern kann auch Oelsäure, Harzsäure usw. verwenden. Die erwähnten Farbprodukte werden in bekannter Weise mit Linoleumzement, dem Korkmehl und den Füllmaterialien vermischt. K.

D. R.-Patent Nr. 229535. Franz Keidel in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlleder und ähnlichen Produkten. Ein aus Tierfasern durch Kochen, Pressen, Quetschen usw. hergestelltes Vlies, dessen Fasern zweckmäßig kreuz und quer gelagert sind, und das mit Gerbstoffbrühe behandelt, dann gut ausgewaschen, hierauf eventuell mit dünner Tonerdesulfatlösung behandelt und schließlich in gut lauwarmer Luft getrocknet ist, wird mit Massen getränkt, von denen die erste durch Lösung von geeigneten Federharzen, wie Guttapercha, Balata usw. in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw. und weitere Behandlung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, Benzol usw. gewonnen wird und durch [illegible] gereinigt werden kann, die zweite aus [illegible] von härtenden Oelen gewonnen wird und die dritte aus hoch oxydierten trocknenden Oelen besteht. Trägt man beispielsweise nur Masse I in das Tierfaservlies ein, so erhält man ein sehr elastisches, haltbares Sohlleder; fügt man noch Masse II hinzu, so wird das Produkt schon etwas fester und steifer, und wenn man noch Masse III hinzugibt, so erreicht man ein sehr festes und dauerhaftes Erzeugnis. Trägt man nur die Massen II und III in das Tierfaservlies ein, so gewinnt man ein recht haltbares und sehr preiswertes Sohlleder, während eine Mischung der Massen I und III ein mittelgutes, die Anwendung der Masse III allein ein sehr haltbares, aber billiges Ersatzgebilde ergeben. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel
(Patentklasse 22 i.)

D. R.-Patent Nr. 224443 vom 1. 9. 09. Conrad Heyer in Cöln-[illegible]. Klebe- und Anstrichmittel. Das Mittel besteht aus frischer oder [illegible] eventuell mit Alkalien vermischter Hefe, die auch mit anderen Klebe- oder Anstrichmitteln vermischt sein kann. Man verrührt z. B. 100 kg Preßhefe kalt oder warm mit einer Lösung von 1 kg Natriumhydroxyd in 2,5 l Wasser und verknetet. Nach wenigen Minuten wird die Masse weich, und es bildet sich ein dünner Brei von hoher Klebkraft, der ohne weiteres als Klebstoff verwendet werden kann. Das neue Klebmittel eignet sich zum Kleben von Papier, Holz und Leder, besonders zum Befestigen von Papier auf blanken Blechdosen. Will man das Mittel zu Anstrichen verwenden, so kann dies geschehen entweder durch direkte Vermischung mit Farben oder indem man die alkalische Hefe mit Leinöl emulgiert oder mit Wasserglas und sonstigen geeigneten Bindemitteln mischt. K.

D. R.-Patent Nr. 226001 vom 25. 7. 09. Siemens & Halske A.-G. in Berlin. Verfahren zur widerstandsfähigen Vereinigung von Teilen aus Glas, Metall u. dgl. Eine durch Zusammenschmelzen von Metaphosphorsäure und Metalloxyd gewonnene, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse wird durch Erhitzen plastisch gemacht und alsdann als Bindemittel für Teile aus Glas, Metall u. dgl. oder zur Bildung von Verschlußteilen benutzt. Mit besonderem Vorteil kann die Masse als Bindeglied zwischen Metallen und gewöhnlichem Glas Verwendung finden. Um der Masse besonders hohe Festigkeit zu verleihen und ihr die hygroskopischen Eigenschaften völlig zu nehmen, kann bei ihrer Herstellung Borsäure zugesetzt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 226005 vom 19. 1. 1910. (Zusatz zum Patent Nr. 225131.) Johannes [illegible] und [illegible] Lehmann in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder-, Knochen- und Knorpelleim. Es wurde gefunden, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes — Herstellung der Leimersatze aus den Kolloidstoffen des Seetangs, einer Säure und einem Gerbstoff — den Gerbstoff durch Dextrin ersetzen kann, ohne daß die Klebfähigkeit des Endproduktes geringer wird. Da das Dextrin erheblich billiger als Gerbstoff ist, so dürfte der nach dem vorliegenden Verfahren erhältliche Algenleim auch für Zwecke Verwendung finden, für die er sich bei Benutzung eines Gerbstoffes zur Herstellung zu teuer stellt. Die Verwendung des Dextrins erhöht auch die Löslichkeit des Algenleims. K.

Holländisches Patent Nr. 3034/1910. J. [illegible] in [illegible]. Herstellung von in kaltem Wasser löslichen Klebemitteln aus Stärke enthaltenden Substanzen usw. Stärkehaltige Früchte oder dergl. werden zerkleinert, mit Wasser angerührt und mit Alkali, einer alkalisch reagierenden Substanz oder einer Säure bis zur schwach alkalischen oder Reaktion versetzt. Hierauf trocknet man die Masse in dünnen Lagen auf erhitzten Flächen und mahlt das getrocknete Produkt. K.

Künstliche Gespinstfasern
(Patentklasse 29 a und b).

Gebrüder Uebel in Plauen i. Vogtl. Verfahren zur Erzeugung glänzender Fäden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. (D. R.-P. [illegible] Kl. 29 b Gr. 3 vom 25. VI. 1905, Zusatz zu D. R.-P. 154507 vom 30. 1. 1901.) Nach dem Verfahren des Hauptpatentes läßt man konzentrierte Kupferoxydammoniakcelluloselösungen aus weiten Oeffnungen in eine sehr langsam wirkende Fällflüssigkeit austreten und streckt sie hierin zu feinen Fäden aus. Dabei empfiehlt es sich, die zur Streckung dienende langsam wirkende Fällflüssigkeit und die zur vollständigen Erstarrung der Fäden erforderliche energisch wirkende Zersetzungsflüssigkeit zu schichten, um eine Entfernung der halberstarrten und daher sehr empfindlichen Fäden aus dem Bade vor ihrer völligen Erstarrung zu vermeiden. Nach dem ersten Zusatzpatent 157157 wird das Ausziehen der Fäden in dem langsam wirkenden Fällungsmittel durch das eigene Gewicht der herabsinkenden Fäden bewirkt und durch eine starke Strömung der Fällflüssigkeit in der Richtung des Fadenaustritts unterstützt. Bei beiden Verfahren tritt zuweilen der Uebelstand auf, daß die außerordentlich feinen Fäden aneinander kleben und geringen Glanz zeigen. Nach dem zweiten Zusatzpatent 173628 wird dies dadurch etwas behoben, daß man als Fällbad eine alkalische Flüssigkeit wählt. Vollkommen läßt sich der genannte Uebelstand dadurch beheben und eine [illegible] der Kunstseide dadurch erzielen, daß die in den langsam wirkenden Fällmitteln erzeugten feinen Fäden noch vor dem Absäuern mit konzentrierter Alkalilauge nachbehandelt werden. Es werden z. B. die aus konzentrierter Kupferoxydammoniakcelluloselösung zunächst erzeugten dicken Fäden in schwach alkalischen Bädern fein gestreckt, danach durch Natronlauge 39° Bé. gezogen und diese entweder sofort beim Aufwickeln oder nach einiger Zeit lose im Strang abgesäuert. K.

Dr. Karl [illegible] in München. Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen, die zum Erzeugen künstlicher Fäden, künstlicher Roßhaare oder von Films geeignet sind. (D. R.-P. [illegible] Kl. 29 b Gr. 3 vom 27. VIII. 1909.) Essigsäure löst auch im wasserfreien Zustande Cellulose nicht merklich auf, während konzentrierte starke Mineralsäuren die Cellulose zwar lösen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur alsbald soweit abbauen, daß sich brauchbare Fäden aus derartigen Lösungen nicht erhalten lassen. Mit Mischungen gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäure erhält man allerdings dickflüssige Lösungen, aber auch diese enthalten die Cellulose in stark hydrolysierter Form und lassen sich nicht auf Fäden u. dgl. verarbeiten. Demgegenüber wurde nun gefunden, daß konzentrierte Phosphorsäure in Mischung mit konzentrierter Essigsäure entsprechend ihrer im Vergleich zur Schwefelsäure schwächeren Säurenatur die Cellulose viel weniger abbaut und doch zu einem dicken Sirup auflöst, aus dem in der üblichen Weise durch Wasser, Laugen, Salzlösungen oder auch durch Alkohole Fäden, Haare oder Films gewonnen werden, die nach Glanz, Festigkeit und chemischer Beschaffenheit den unter dem Namen Glanzstoff und Viskoseseide bekannten Produkten ähnlich sind. Acetylierung der Cellulose tritt nicht ein. Es werden z. B. 300 ccm konzentrierte Phosphorsäure mit 300 ccm Eisessig gemischt und die Mischung mit 10—15 g Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur so lange verrührt, bis eine viskose Masse entstanden ist. Diese läßt sich durch Auspressen aus kapillaren Oeffnungen oder engen Schlitzen in die gewünschte Form bringen und durch wässerige oder alkoholische Flüssigkeiten koagulieren. Zur Erhöhung der Festigkeit und des Glanzes werden Fällen, Waschen und Trocknen unter Spannung vorgenommen. S.

Färben von Kunststoffen
(Patentklasse 8 m.)

[illegible] in Sydenham. Verfahren zum Färben von Gebilden wie Fäden, [illegible] Platten, Blöcken usw. aus Celluloseacetatlösungen. (D. R.-P. [illegible] Kl. 8 m Gr. [illegible] vom 16. III. 1907.) Das Färben von Fäden, Platten usw. aus Celluloseessigsäureestern bietet wegen des gegen Wasser abstoßenden Verhaltens des Materials erhebliche Schwierigkeiten, so daß die Verwertung von derartigen Fabrikaten in vieler Hinsicht beschränkt ist. Auch die Anwendung alkoholischer oder acetonhaltiger Farbstofflotten ist wegen der leichten Flüchtigkeit und der Feuergefährlichkeit des Lösungsmittels nicht unbedenklich, während andererseits wieder ein wässeriges Farbbad den Nachteil besitzt, lösend zu wirken und substantive Farbstoffe auszuschließen. Zudem erfordern bei diesem Verfahren die Farbstofflösungsmittel auch ziemlich hohe Konzentrationen, was bei der wirtschaftlichen Bewertung des Verfahrens natürlich auch in Frage kommt. Insonderheit verhalten sich auch Celluloseessigsäureester wie die Acetylcellulose nicht indifferent gegen Essigsäure, sondern zeigen Neigung zum Schrumpfen. Es wurde nun beobachtet, daß, wenn man der zur Verwendung kommenden Celluloseessigsäureesterlösung bezw. dem zur Herstellung celluloidartiger Körper notwendigen Erweichungsmittel der Celluloseessigsäureester Aceton oder ähnliche Substanzen beimischt, die daraus dargestellten Fäden, Platten, Blöcke oder sonstigen Gebilde sich bequem und leicht in wässeriger Lösung färben lassen, wobei die Temperatur der Farbstofflösung beliebig veränderlich ist. Je nach der Menge des zugesetzten Acetons ist es möglich, verschiedene Nuancen zu erhalten. Ferner wurde gefunden, daß auch ohne vorherigen Acetonzusatz hergestellte, geformte Celluloseessigsäureester sich ohne Schrumpfung oder ohne starke Erweichung, wie es bei den bisher bekannten Methoden teilweise der Fall ist, in einer acetonhaltigen, wässerigen Lösung gut färben lassen, wobei die Nuancierung durch den Acetongehalt der Farbstofflösung beeinflußt wird. Die Ausführung des Verfahrens ist außerordentlich bequem. Man fügt beispielsweise einer Celluloseacetatlösung Aceton bei und läßt die betreffende Lösung entweder zu einer [illegible] verdunsten oder stellt mit ihrer Hilfe nach den bekannten Methoden künstliche Fäden dar. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels färbt man dann in gewöhnlicher Weise in der Kälte oder Wärme mit wässeriger Farbstofflösung, welche je nach der Menge des beigefügten Acetons eine mehr oder weniger satte Nuance erzeugt. In den Fällen, wo [illegible] das Es-

Google

wendungs- bezw. Lösungsmittel in keiner Weise mit Acetin mischen läßt, kann man einen Lösungsüberträger wählen. Will man mehrfarbige Gespinste usw. herstellen, so verwebt man z. B. Fäden, die mit und ohne Acetinzusatz hergestellt sind und färbt dann in wäßriger Lösung. An Stelle von Acetin können als ähnlich wirkende Körper auch die wasserlöslichen Ester des Glycerins oder Glykols, ihrer Derivate und Homologen mit organischen Säuren benutzt werden. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha etc.)

(Patentklasse 39 a und 39 b).

D. R.-Patent Nr. 222442 vom 11. 9. 09. Karl Wirth in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung von Hochglanzgelatineperlen mit und ohne Facetten. Gemäß der Erfindung werden die Perlen zunächst in bekannter Weise aus frischen, also noch weichen Gelatinefolien ausgestanzt, aber nicht in eckiger, sondern in runder Form, weil die Perlenform und der Hochglanz nachher angepreßt werden und die vorläufige runde Form für die nachherige Pressung vorteilhafter ist, da sie sich fehlerlosen stanzen und leichter in die Formen einlegen läßt. Die runden Perlen werden auf Nadeln aufgereiht und in mit fein polierten Prägebildern ausgestatteten, zweckmäßig angeheizten Preßformen gepreßt. Hat die Masse der Gelatinefolien von vornherein einen Zusatz von z. B. Formol erhalten, der ein Zusammenkleben der Perlen beim Pressen verhindert, dann ist eine weitere Behandlung der Folien vor dem Ausstanzen nicht erforderlich. Andernfalls müssen die Folien vor dem Ausstanzen beiderseitig mit einem die Gelatine unlöslich machenden Anstrich (z. B. Formalin) versehen werden, daß die Oberfläche der Folien außerdem so weit aufweicht, daß ein leichter und scharfer Ausstanzen der Perlen möglich ist. K.

D. R.-Patent Nr. 226144 vom 4. 7. 09. Fried. Gaffers in Erfurt. Vorrichtung zur Herstellung von durchbrochenen Gebrauchs-Gegenständen (Haarspangen, Haarpfeilen, Kämmen u. dgl.) aus Zelluloid oder zelluloidähnlicher Masse. Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. Juli 1909 ab. Die Erfindung besteht darin, daß eine die Patrize tragende Walze sich auf der die Matrize enthaltenden Form abwälzt, wobei zugleich der zwischen Walze und Form gebrachte Zelluloidstreifen der Gegenstand ausgeprägt wird, der durch ein sich in der Ebene des fortbewegten Zelluloidstreifens befindliches Messer in an sich bekannter Weise von dem Zelluloidstreifen abgetrennt wird. Soll ein beliebiger durchbrochener Gebrauchsgegenstand, z. B. eine Haarspange aus Zelluloid oder zelluloidähnlicher Masse hergestellt werden, so wird ein Streifen 14 auf die Matrize 12 gebracht. Durch Drehen der Welle 4 in Pfeilrichtung 1 wird die die Matrize 12 tragende Platte oder Walze 9 mittels des auf der Welle 4 fest aufgekeilten Zahnrades 8 und der mit der Platte oder Walze 9 verbundenen Zahnstange oder Zahnrades 10 unter die Walze 4 geführt und nach rechts hin bewegt. Hierbei wird der Gebrauchsgegenstand, in diesem Falle die Haarspange, mittels der Matrize 12 aus dem Zelluloidstreifen, aber noch mit demselben zusammenhängend, geprägt, während letzterer gegen das Messer 15 geleitet wird, wobei dieses den in die Matrize 12 eingepreßten Teil 20 des Zelluloidstreifens 19 bei seiner weiteren Fortbewegung in Richtung des Pfeiles 11 dicht an der Unterfläche des Zelluloidstreifens 14 von diesem der Länge nach abschneidet. Das Werkstück, die Haarspange, bleibt dabei in der Matrize 12 liegen. Der bereits verwendete Zelluloidstreifen 14 erscheint über dem Messerhalter 16, von wo er zur Weiterverarbeitung verwendet wird. K.

D. R.-Patent Nr. 228341 vom 14. Dezember 1909. Friedrich Merkert in Rohr bei Nordelshausen i. W. Verfahren zum Aufpressen von Celluloidkappen auf Schuhagraffen (Haken, Oesen). Die Gravierungen von Ober- und Unterplatte sind so angeordnet, daß die Längsachsen der eingelegten Agraffen d mit der Oberfläche der Platten parallel laufen. In die Gravierungen der Unterplatte a sind die die Agraffen während der Umpressung der Celluloidkappen festhaltenden Messer d so eingesetzt, daß sie senkrecht zur Plattenoberfläche stehen. Die Agraffen werden mit den Einbiegungen ihrer Köpfe über die Messer gedeckt und dann die Celluloidstreifen c zwischen die Köpfe gelegt, worauf die Oberplatte fest auf die Unterplatte gepreßt wird. Beim Pressen wird der Celluloidstreifen c nach rechts und links in die noch freien Räume der Gravierungen gequetscht, und hierdurch bilden sich die Celluloidkappen an den gewünschten Teilen der Agraffen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 43344 vom 1. 2. 1910. Firma Walter Waldenmüller & Knör. Vorrichtung mit aufblasbarer Form zur Herstellung von Hohlkörpern aus Gelatine. Der Formenhalter besteht aus zwei ineinandergefügten Metallröhrchen 1 und 2, von denen Rohr 1 in seinem Innern ein luftdicht schließendes Kegelventil 3 birgt, das durch eine Schraubenfeder 4 an seinen Sitz angedrückt wird. Am anderen Ende des Metallröhrchens 1 wird die bekannte Form 20 aus dehnbarem Stoff befestigt, indem sie durch ein Flanschenröhrchen 5 gezogen wird, welcher durch die auf den Formenhalter aufgeschraubte Ueberwurfmutter 6 an das obere Röhrchen 2 angepreßt wird. Durch Einführung gepreßter Luft wird die Blase 20 in eine mehr oder weniger starre Form gebracht und muß in diesem Zustande beharren, da durch den an den Sitz gedrückten Kegel des Ventils der eingepreßten Luft der Rückweg versperrt wird. Die Entleerung der Blase erreicht man durch Herunterdrücken des oberen Metallröhrchens, wobei durch das Zusammendrücken der Schraubenfeder der Ventilkegel abgehoben und der eingepreßten Luft der Austritt gestattet wird. K.

D. R.-Patent Nr. 224444 vom 12. 10. 07. Rütgerswerke Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren zur Herstellung elastischer, plastischer Massen aus vegetabilischen Oelen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den erhitzten Oelmassen gegen Ende ihrer durch Oxydation und Schwefelung in üblicher Weise bereiteten Verdickung (Faktisherstellung) Naphthalin einverleibt. Sache des Ausprobierens ist es, wieviel Naphthalin von gewöhnlicher Lufttemperatur man jeweils zur heißen Oelmasse zuzusetzen hat, um die Reaktion zu mäßigen oder zum Stillstand zu bringen, wodurch man ein Produkt erhält, das beim Wiedererhitzen leicht ohne jede Zersetzung wieder schmilzt und im Gegensatz zu den bekannten Faktissorten beim Erkalten wieder erstarrt. K.

D. R.-Patent Nr. 225134 vom 19. 3. 04 (Zusatz zum D. R.-Patent Nr. 186388 vom 10. 4. 03.) Louis Collardon in Leipzig. Verfahren zur Herstellung einer für Knopfmacherei, Kämme und andere Zwecke dienenden Masse. In der Patentschrift 186388 ist ein Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein beschrieben, welches darin besteht, daß trockenes Kasein nach Befeuchten mit einem Lösungsmittel im ungelösten Zustand in seiner ganzen Masse mit Härtungsmitteln versetzt unter Druck und Wärme gebracht wird. Während bei den früheren Darstellungsverfahren für plastische Massen aus Kasein eine vorherige Lösung des Kaseins erfolgte, wodurch eine langwierige Trocknung notwendig wurde, findet bei dem Verfahren des Patentes 186388 keine vorherige Lösung, sondern nur eine Quellung des Kaseins statt. Es war aber nicht möglich, auch bei dem angeführten Verfahren vollkommen auf die Anwendung von wäßrigen Lösungen oder dgl. zu verzichten. Dadurch enthielt die hergestellte Masse immer noch einen mehr oder weniger hohen Prozentsatz von Wasser, der zu einer zu langen Trocknungsdauer führt, denn es ist bekannt, daß Kolloide sehr schwer von Wasser zu befreien sind. Die vorliegende Verbesserung des Verfahrens besteht in der Vermeidung der Benutzung von Wasser oder wäßrigen Lösungen als Quellungsmittel des Kaseins. Statt Wasser werden organische Substanzen benutzt, die geeignet sind, das Kasein entweder zu lösen oder zu quellen, und wie Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, eine aldehydische oder wie Phenol, Naphthole, Benzoesäure, Phenolsulfosäure, Weinsäure, eine sauer wirkende Hydroxylgruppe enthalten, oder basisch, wie Pyridin, Anilin reagieren. Dem Kasein können die üblichen Füllmittel in bekannter Weise zugesetzt werden, z. B. Schwerspat, Kaolin, Zinkoxyd. Auch organische Füllmittel, wie Schellack, Kolophonium, lassen sich der Kaseinmasse leicht beimischen. Das Verfahren wird z. B. wie folgt ausgeführt: Ein Gemisch von 100 Teilen Kasein mit 10 Teilen Gerbsäure wird befeuchtet mit 5 Teilen Phenol und mit 15 Teilen Aethylalkohol oder mit 20 Teilen Aethylalkohol und mit 5 Teilen Benzoesäure oder mit 10 Teilen Amylalkohol und mit 1 bis 2 Teilen Anilin. K.

D. R.-Patent Nr. 228229 vom 29. 3. 07. Francis William Passmore in London. Verfahren zum Reinigen von Kautschukabfällen und zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus Rohkautschuk. Gemäß dem neuen Verfahren wird das Ausgangsmaterial in Cineol oder größere Mengen von Cineol enthaltenden Oelen aufgelöst und die Trennung des Kautschuks vom Lösungsmittel durch Fällung oder durch Destillation mit Wasserdampf bewirkt. Vorteilhaft setzt man hierbei der Cineollösung Benzol oder ein anderes flüchtiges Verdünnungsmittel zu, wodurch die Abscheidung der ungelösten Stoffe erleichtert wird, wobei das Verdünnungsmittel zweckmäßig vor der Trennung des Kautschuks von der Cineollösung durch Destillation entfernt wird. Die Verwendung des Cineols (Eukalyptols) als Lösungsmittel liefert gleich gute Resultate wie diejenige der Terpineole oder der diesen analogen Sauerstoffderivate und ist man in der Lage, mit Hilfe des Cineols möglichst konzentrierte Kautschuklösungen bei verhältnismäßig niederen Temperaturen herzustellen, wobei die charakteristischen Eigenschaften des Kautschuks unbeeinflußt bleiben und die im Cineol unlöslichen Verunreinigungen des Kautschuks (Mineralstoffe, Rückstände usw.) durch Filtrieren oder dgl. entfernt werden können. K.

D. R.-Patent Nr. 226032 vom 20. 11. 08. Karl Maas und Paul Barmeister in Berlin. Verfahren zur He-

Digitized by Google

einfachen Kunstgummis. Das als Ausgangsprodukt dienende rohe Knorpelmoos wird sorgfältig erlesen und dadurch von Fremdkörpern gereinigt, um alsdann in lauwarmem Wasser erweicht und in den Dampfkochtopf gebracht zu werden, in dem es unter beständigem Umrühren zu einer Gallerte eingedickt wird. Von der so erhaltenen Gallerte werden 410 Gewichtsteile, enthaltend 14,31 Gewichtsteile der besten Kolloidstoffe, durch ein feines Haarsieb oder ein Tuch filtriert und abgekühlt. Die erkaltete Gallerte wird mit 150 Gewichtsteilen Schlemmkreide bzw. Kalk innig vermengt und abermals in dem Dampfkochtopf erwärmt, wobei eine allzu hohe Temperatur vermieden werden muß, da sonst leicht kleine Blasen entstehen. Nach Zusatz von [illegible] Teilen sehr dickflüssigen weißen Sirup und der gleichen Gewichtsmenge Glycerin wird die Masse noch einmal in dem Dampfkochtopf mäßig erwärmt. Zum Schluß kann dem fertigen Kunstgummi durch Zusatz von Anilinschwarz, Ocker o. dgl. die gewünschte Farbe gegeben werden. Da der nach obigem Verfahren dargestellte Kunstgummi nicht gebacken werden kann, so muß er in dickflüssigem Zustande in die betreffenden Formen eingepreßt werden. Das Gußstück wird an der Luft getrocknet und ist nach einigen Tagen gebrauchsfertig. Die Masse kann stets von neuem eingeschmolzen werden, so daß auch alte abgenutzte Stücke ebenfalls ihren Materialwert behalten. K.

D. R. Patent Nr. 227 3[illegible] vom 7[illegible]. 12. 08. Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemelingen b. Bremen. Verfahren zur Herstellung eines zu Isolierzwecken geeigneten Rohmaterials aus Hochmoortorf. Hochmoortorf (Torfmehl, Torfstreu u. dgl.) wird mit Pulver von Asbest oder asbestähnlichen Substanzen (Asbestine, Speckstein usw.) innig durchgearbeitet. Das innige Endprodukt (eine Art Torfwolle) eignet sich eventuell unter Benutzung von beliebigen Zusatzstoffen besonders zur Herstellung von Isoliermaterialien, zu Packungs- und Verpackungszwecken, zu Fußwärmern (also wieder isolierenden) Bodenbelegen, Gipsdielen und isolierenden Anstrichen. K.

Rechtsstreite.

Die belgische Kunstseidefabrik **Tubize** hat, wie die Chem.-Ztg. mitteilt, gegen die Chemnitzer Kunstseidenfirma Heinrich **Wagner** Klage erhoben auf Grund des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb, weil letztere in einer Bekanntmachung behauptet hat, die Kunstseidenfabrik Oberg habe auf der Brüsseler Weltausstellung die höchste, über dem Grand Prix rangierende Auszeichnung erhalten, indem im Hinblick auf die Ausstellung ihr Direktor M. Hen[illegible]e zum Mitglied der Jury (Membre du Jury) ernannt und damit ihre Ausstellungs-Objekte außer Wettbewerb (hors concours) gestellt worden seien. Die Klägerin bezeichnet diese Behauptung als unwahr und zur Irreführung des Konsums geeignet. Sie vertritt die Anschauung, daß die Ernennung zum Preisrichter eine Auszeichnung nur für die zum Preisrichter ernannte Person, nicht auch eine Auszeichnung für deren Ausstellungs-Objekte bedeute, und deshalb diese Auszeichnung unter die auf der Brüsseler Weltausstellung zuerkannten Auszeichnungen, wie Grand Prix, médaille d'or, diplôme d'honneur usw. nicht zu rangieren sei. **Wagner** vertritt die Meinung, daß es die höchste Auszeichnung darstelle, wenn ein Aussteller zum Richter über andere Aussteller ernannt werde, und daß diese Anschauung von der gesamten Handelswelt, soweit sie sich an Ausstellungen beteilige, geteilt werde, wenn auch der Preisrichter-Charakter und die hors concours-Stellung mit keinerlei Medaille oder Diplom verknüpft sei. **Tubize** stützt sich auf das geschriebene Reglement, wonach die Jury — also die Personen, deren Fabrikate „hors concours“ sind — die Preise nur verteilen könne: Grand Prix, médaille d'or, diplôme d'honneur usw. Demgegenüber führt die beklagte Firma das offizielle „Verzeichnis der zuerkannten Auszeichnungen“ ins Feld, welches über den mit Preisen bedachten Firmen die Namen derjenigen Häuser aufführt, welche „hors concours“ sind, und beruft sich auf zahlreiche deutsche hors concours gestellte Aussteller, die einmütig die Auffassung vertreten, daß die Ernennung des Chefs einer Firma und ihre damit erfolgte Stellung außer Wettbewerb für das betreffende Haus die höchste Auszeichnung bedeutet.

Wirtschaftliche Rundschau

Deutschlands auswärtiger Handel in Kunststoffen. In den nachstehenden Uebersichten haben wir nach der amtlichen deutschen Handelsstatistik für eine Reihe von Kunststoffen diejenigen Mengen zusammengestellt, die Deutschland aus dem Auslande bezogen hat, sowie diejenigen, die von Deutschland nach dem Auslande abgesetzt worden sind. Neben den Gesamtmengen haben wir die hauptsächlichsten Herkunftsländer beziehungsweise Bestimmungsländer mit namhaft gemacht. Berücksichtigung konnten natürlich nur solche Kunststoffe finden, die von der amtlichen deutschen Handelsstatistik für sich besonders in einer statistischen Nummer zur Nachweisung gelangen. Solche statistischen Nummern, die mit Kunststoffen zusammen noch andere Erzeugnisse aufführen, mußten unberücksichtigt bleiben, da dieselben über den Anteil von Kunststoffen am deutschen Außenhandel keinen Aufschluß zu geben imstande sind.

Die Einreihung der einzelnen Erzeugnisse unter bestimmte statistische Nummern wird durch das Statistische Warenverzeichnis bewirkt. Dieses führt in fortlaufender Nummernfolge und in der Reihenfolge der Abschnitte und Nummern (Tarifstellen) des Zolltarifes die Waren einzeln oder in Gruppen auf. Die statistischen Nummern stimmen teils vollständig mit den Zolltarifnummern überein, teils stellen sie Unterabteilungen derselben dar, die durch Beifügung von Buchstaben oder von Buchstaben und Ziffern besonders ersichtlich gemacht sind.

Zur richtigen Anwendung des Statistischen Warenverzeichnisses dient das vom Kaiserlichen Statistischen Amte herausgegebene „Alphabetische Verzeichnis zum Statistischen Warenverzeichnisse“, das die einzelnen Waren nach ihren handelsüblichen oder sonst sprachgebräuchlichen Benennungen in alphabetischer Ordnung aufführt und bei jeder derselben die Nummer des Statistischen Warenverzeichnisses sowie alles sonst für eine richtige statistische Anmeldung und Anschreibung Erforderliche angibt. Sofern eine Ware in diesem Verzeichnisse nicht genannt ist, ist sie mit ihrer handelsüblichen oder sonst sprachgebräuchlichen Benennung anzumelden. Läßt sich daraus die statistische Nummer noch nicht bestimmen, so ist außerdem der Stoff, aus dem die Ware dargestellt ist, die Art der Verarbeitung und der Verwendungszweck anzugeben.

Den Maßstab für die Anschreibung für die Handelsstatistik bildet das Gewicht in ganzen Kilogramm, soweit nicht für einzelne Waren ausdrücklich andere Maßstäbe anstatt des Gewichtes oder neben dem Gewichte angegeben sind. Für eine ganze Reihe von Waren ist neben der Menge noch der Wert anzumelden. Bei den nach Gewicht anzumeldenden verpackten Waren ist das Reingewicht anzugeben. Wenn in den einzelnen Packstücken nur eine Warengattung enthalten ist, genügt die Angabe des Rohgewichtes und der Verpackungsart.

Die statistischen Nummern gelten, soweit nicht etwas anderes ausdrücklich angegeben ist, gleichmäßig für die Einfuhr und die Ausfuhr.

Wir haben den nachstehenden Betrachtungen die drei Jahre 1907 bis 1909 zugrunde gelegt. Die Gewichtsmengen sind überall in Doppelzentner netto zu verstehen. Denselben sind die zugehörigen Wertziffern beigegeben worden, die ohne Ausnahme in 1000 Mark angegeben sind. Die Angabe 100 bei den Werten bedeutet demgemäß 100 000 Mark. Ein Strich zeigt an, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr überhaupt nicht stattgefunden hat.

Künstliche Seide.

Statistische Nummer 394a. Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt.

	Maßeinh.	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	7 969
	Wert	21 665	[illegible]	[illegible]
Davon aus				
Belgien	Dz.	8 239	5 879	[illegible]
	Wert	13 349	9 406	[illegible]
Italien	Dz.	405	[illegible]	52
	Wert	708	[illegible]	8
Österreich-Ungarn	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	1 637
Schweiz	Dz.	1 408	2 206	1 323
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Frankreich	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	1 282	[illegible]
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	36
	Wert	738	226	[illegible]
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon nach				
Belgien	Dz.	218	57	126
	Wert	301	91	189
Frankreich	Dz.	337	118	[illegible]
	Wert	498	169	[illegible]
Österreich-Ungarn	Dz.	710	[illegible]	594
	Wert	979	1 418	[illegible]
Rußland in Europa	Dz.	16	9	[illegible]
	Wert	22	14	12
Schweiz	Dz.	348	[illegible]	222
	Wert	[illegible]	502	353
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	252
	Wert	332	131	378
Britisch Indien	Dz.	[illegible]		—
	Wert	22	—	—
Japan	Dz.	435	65	[illegible]
	Wert	600	104	116
Argentinien	Dz.	—	8	—
	Wert	—	13	—
Brasilien	Dz.	11	5	
	Wert	15	8	
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	2 792	[illegible]	2 700
	Wert	3 850	[illegible]	4 090
Mexiko	Dz.	[illegible]	3	—
	Wert	10	8	—

Digitized by Google

Hauptbezugsländer waren Belgien, Oesterreich-Ungarn und die Schweiz. Für die Ausfuhr kommt als das bedeutendste Absatzland die Vereinigten Staaten von Amerika in Frage.

Seit dem 1. Mai 1904 ist für künstliche Seide in der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgeschrieben. Es kommen hierbei die statistischen Nummern 394a, 394b und 395 in Frage. Aus den Wertanmeldungen ergeben sich in der Ausfuhr bei den einzelnen statistischen Nummern für das Jahr 1909 die folgenden Durchschnittswerte für einen Doppelzentner in Mark:

Statistische Nummer		Mark
394a.	Künstliche Seide (Glanzstoff), ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	[illegible]
394b.	Künstliche Seide (Glanzstoff), ungezwirnt oder einmal gezwirnt, gefärbt (auch weiß gefärbt)	[illegible]
395.	Künstliche Seide (Glanzstoff), zweimal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	1902

Im Jahre 1909 wurden bei der statistischen Nummer 394a (künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt) für Rechnung eines Ausländers 11 Doppelzentner im Werte von 17 900 Mark zur Veredelung eingeführt. Die Ware sollte in Deutschland gefärbt werden. An künstlicher Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, gefärbt — statistische Nummer 394b — wurden im Jahre 1909 für Rechnung eines Ausländers 8 Doppelzentner im Werte von [illegible] Mark im Wege des Veredelungsverkehrs ausgeführt.

Statistische Nummer 394b. Künstliche Seide ungezwirnt oder einmal gezwirnt, gefärbt (auch weiß gefärbt).

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	83	[illegible]	103
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon aus				
Belgien	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	29	[illegible]	100
Italien	Dz.	[illegible]	[illegible]	—
	Wert	3	[illegible]	—
Oesterreich-Ungarn	Dz.	11	33	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Schweiz	Dz.	30	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	23	51
Frankreich	Dz.	33	[illegible]	[illegible]
	Wert	39	11	[illegible]
Großbritannien	Dz.	3	2	—
	Wert	5	[illegible]	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	1 369	1 324
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon nach				
Belgien	Dz.	[illegible]	[illegible]	12
	Wert	[illegible]	27	20
Italien	Dz.	33	[illegible]	2
	Wert	[illegible]	23	3
Oesterreich-Ungarn	Dz.	[illegible]	[illegible]	7
	Wert	201	25	12
Rußland in Europa	Dz.	[illegible]	[illegible]	12
	Wert	[illegible]	34	20
Schweiz	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Dänemark	Dz.	[illegible]	63	5
	Wert	131	113	9
Schweden	Dz.	[illegible]	9	—
	Wert	33	[illegible]	—
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	33
	Wert	15	13	56
Portugal	Dz.	[illegible]	28	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Britisch-Indien	Dz.	[illegible]	[illegible]	—
	Wert	—	11	—
Japan	Dz.	[illegible]	2	13
	Wert	143	3	[illegible]
Brasilien	Dz.	5	6	11
	Wert	[illegible]	11	[illegible]
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	[illegible]	[illegible]	1 021
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mexiko	Dz.	[illegible]	—	—
	Wert	[illegible]	—	—

Die Einfuhr ist nicht bedeutend. Hauptbezugsländer sind die Schweiz und Frankreich. Der größte Teil der Ausfuhr geht nach den Vereinigten Staaten von Amerika.

Ungefärbte künstliche Seide der statistischen Nummer 394a bewertet die deutsche Handelsstatistik in der Einfuhr für das Jahr 1909 mit 150[illegible] Mark für einen Doppelzentner. Für gefärbte Seide der statistischen Nummer 394b ist in demselben Jahre in der Einfuhr ein Wert von 1700 Mark für den Doppelzentner eingesetzt worden. Für Farblohn sind demgemäß 200 Mark für einen Doppelzentner als angemessen erachtet worden.

Statistische Nummer 395. Künstliche Seide zweimal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	—	[illegible]
	Wert	[illegible]	—	7
Davon aus				
Frankreich	Dz.	[illegible]	—	—
	Wert	[illegible]	—	
Schweiz	Dz.	1	—	1
	Wert	[illegible]	—	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	148	[illegible]	[illegible]
Davon nach				
Italien	Dz.	—	31	—
	Wert	—	38	
Oesterreich-Ungarn	Dz.	39	43	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Rußland in Europa	Dz.	15	5	
	Wert	33	9	[illegible]
Schweiz	Dz.	—	36	[illegible]
	Wert	—	[illegible]	7
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	17	43	[illegible]
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	4	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Die Einfuhr ist nur ganz unbedeutend. Leider geht die Ausfuhr von Jahr zu Jahr mehr zurück. Im letzten Jahre ging die Hälfte der Ausfuhr nach Oesterreich-Ungarn.

Der deutsche Zolltarif vom 25. Dezember 1902 sieht für künstliche Seide die folgenden Zollsätze vor:

Tarifnummer		Zollsatz für 1 Dz. in Mark
aus 394/95	Künstliche Seide:	
394	ungezwirnt oder einmal gezwirnt	
	ungefärbt	30
	gefärbt (auch weiß gefärbt)	60
395	zweimal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	[illegible]

Die dem deutschen Reichstage von seiten der Regierung seiner Zeit vorgelegte Begründung zu dem Entwurf eines Zolltarifgesetzes führt zu diesen beiden Tarifnummern folgendes aus:

„Die Schaffung besonderer Tarifstellen für künstliche Seide ist erfolgt im Hinblick auf die in Deutschland im Entstehen begriffene Herstellung solcher Seide und entspricht einem dringenden Wunsche der Unternehmer, die eines höheren als des bestehenden Zollschutzes wenigstens vorerst nicht entbehren zu können erklärten. Künstliche Seide aus Cellulose wird gegenwärtig wie Florettseide behandelt; sie ist also in ungezwirntem oder gezwirntem Zustande ungefärbt zollfrei, gefärbt mit 36 Mark für einen Doppelzentner zollpflichtig. Tatsächlich dürfte der größte Teil zollfrei eingehen, da die Kunstseide in ungefärbtem Zustande bezogen zu werden pflegt. Das Färben erfolgt erst in Deutschland, besonders in Barmen.

Gegen die Verzollung von Kunstseide in einem den gegenwärtigen Zustand überschreitenden Maße haben Vertreter der Nähseidenzwirnerei, der Posamentenfabrikation und der Seidenweberei Einspruch erhoben. Es sprachen aber überwiegende Gründe dafür, der heimischen Fabrikation von künstlicher Seide wenigstens einen mäßigen Zollschutz zu gewähren. Im Entwurf ist deshalb für ungefärbte ungezwirnte oder einmal gezwirnte künstliche Seide der Satz von 50 Mark vorgesehen, der erheblich hinter den Wünschen der Beteiligten zurückbleibt. Dieser Zoll dürfte etwa 3 Prozent des Verkaufswertes betragen, der von sachverständiger Seite auf 20 bis 28 Mark für ein Kilogramm angegeben worden ist. Die Herstellungskosten sollen sich auf etwa [illegible] Mark für ein Kilogramm belaufen. Die Sätze von 100 Mark für gefärbte ungezwirnte oder einmal gezwirnte und von 200 Mark für zweimal gezwirnte künstliche Seide sind bedingt durch die Kosten des Färbens und Zwirnens und entsprechen dem höheren Werte dieser Arten von künstlicher Seide."

Diese Ausführungen der Regierung sind insofern von großem Interesse, als sie die Stellungnahme derselben hinsichtlich der Höhe der einzelnen Zollsätze erkennen lassen, woraus Schlüsse zu ziehen sind, die für eventuelle spätere Anträge auf Aenderung der Zollsätze nicht ohne Bedeutung sind.

Hieraus geht hervor, daß für künstliche Seide von seiten der Regierung in die Vorlage seiner Zeit bedeutend höhere Zollsätze eingesetzt worden sind, als später in den endgültigen Tarif Aufnahme fanden. Welchen Abänderungen die Zollsätze für künstliche Seide bei der Beratung des Zolltarifentwurfes im Reichstage unterworfen worden sind, ist aus der nachstehenden Aufstellung ersichtlich:

Digitized by Google

Tarifnummer		Vorlage	Beschlüsse der Kommission in erster Lesung	Endgültige Beschlüsse der Kommission	Zollsätze des Zolltarifgesetzes vom 25. Dezember 1902
		Zollsatz in Mark für 1 Doppelzentner			
	Künstliche Seide				
394.	ungezwirnt oder einmal gezwirnt				
	ungefärbt	50	20	do.	30
	gefärbt (auch weiß gefärbt)	100	40	do.	60
395.	zweimal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt	200	60	do.	90

Da die Tarifnummern 394 und 395 des deutschen Zolltarifs vom 25. Dezember 1902 im Laufe der Jahre Abänderungen nicht erfahren haben, sind die oben genannten Zollsätze von 30, 60 und 90 Mark für künstliche Seide heute noch in Geltung. (Fortsetzung folgt.)

Neugründungen von Kunstseidenfabriken in Rußland. Mit einem Aktienkapital von 1 Mill. Francs wurde unweit Sochaczew im Gouvernement Warschau eine neue Kunstseidenfabrik gegründet. Die Hälfte des Kapitals ist von belgischen Interessenten aufgebracht worden, während der Rest von inländischen Kapitalisten gezeichnet worden sein soll. Ferner ist von dem Maschinenfabrikanten Otto Goldammer in Lodz unter der Firma Goldammer & Bild eine Kunstseidenfabrik gegründet worden. Außerdem planen bekanntere größere Lodzer Baumwollindustrielle und zwar Kommerzienrat E. Handel, Siegmund Kindler, Emil Eisert und andere die Errichtung einer großen Kunstseidenfabrik, welche Kunstseide nach einem neuen System herstellen soll. Ob das letztere Projekt zur Durchführung gelangen wird, ist noch nicht bekannt geworden.

Oesterreichische Aktiengesellschaft für Celluloidfabrikation. Die konstituierende Generalversammlung der Oesterreichischen Aktiengesellschaft für Celluloidfabrikation hat in den Bureaux der Unionbank stattgefunden. Das Aktienkapital der Gesellschaft ist vorläufig mit 1000000 K. (5000 Aktien zu 200 K.) festgesetzt. Es wurde die erfolgte Zeichnung dieser sämtlichen 5000 Aktien sowie die statutenmäßige Bareinzahlung konstatiert und die Errichtung der Gesellschaft auf Grund der genehmigten Statuten beschlossen. Durch diese Gründung, welche die Unionbank im Vereine mit der Société Industrielle de Celluloid in Paris, einer der bedeutendsten Unternehmungen der Branche, durchführt, wird ein neuer Industriezweig in Oesterreich ins Leben gerufen. Die Regierung hat dem Unternehmen mehrfache Begünstigungen eingeräumt; das Handelsministerium sichert der Gesellschaft behufs eventueller Ergänzung des Reinerträgnisses bis auf 4 Prozent auf die Dauer von 10 Jahren eine Subvention von jährlich maximal 50000 K. zu. Mit dem Reichskriegsministerium wurden Vereinbarungen in Betreff der Lieferung der zur Erzeugung des Celluloids nötigen Nitrocellulose, über die pachtweise Ueberlassung des Fabriksgrundstückes in Blumau sowie über die Benützung von ärarischen Bahngeleisen getroffen. Sowohl das Kriegs- als das Handelsministerium entsenden statutengemäß je einen Vertreter in den Verwaltungsrat der Gesellschaft, und es sind diesfalls die Herren Feldmarschalleutnant d. R. Johann Schwab und Sektionschef i. P. Dr. Richard Herrnödl delegiert worden. In den Verwaltungsrat wurden gewählt Adolf Graf Dubsky, Präsident des Verwaltungsrates der Unionbank, kaiserlicher Rat Dr. Julius Auspitz, Verwaltungsrat der Unionbank; Otto Fried, Dr. Max Landen, Fabriksbesitzer Albert Mann, Präsident der Société Industrielle de Celluloid in Paris; Dr. Anton Reitler, Hof- und Gerichtsadvokat, A. C. Spanner, Fabrikant, Dr. Georg Zilles, leitender Verwaltungsrat der „Szolnok“ Ungarische Holzverkohlungs-Aktiengesellschaft. In der nach der Generalversammlung abgehaltenen Sitzung des Verwaltungsrates wurde Adolf Graf Dubsky zum Präsidenten und Sektionschef i. P. Dr. Richard Herrnödl zum Vizepräsidenten gewählt. — Die von der Unionbank gegründete Fabrik soll auch in einer zweiten Hinsicht eine Aktion einleiten. Es sollen nämlich außerhalb des Weichbildes der Stadt eigene Werkstätten für die Verarbeitung von Celluloid gebaut werden, weil sich die Celluloidverarbeitung innerhalb der Stadt, wie die verschiedenen Explosionen zeigten, als besonders gefährlich erwiesen hat. Da die Vermietung dieser Werkstätten kein besonderes Erträgnis bringen würde, könnte der Bau nur gegen Garantie eines fünfprozentigen Ertrages durchgeführt werden, welche Garantie von den Interessenten zu erlangen wäre. Durch den Bau dieser Werkstätte soll ein inniger Kontakt zwischen der Celluloidfabrik und den das Celluloid verarbeitenden Industrien geschaffen und der Absatz des inländischen Celluloids unter Verdrängung der Importe aus dem Auslande gehoben werden.

Weimar. In Hetschburg wurde unter der Firma [illegible] Werke G. m. b. H. eine Gesellschaft gegründet zwecks Herstellung und Vertrieb eines nach D. R. P. 221 55 durch Ausflockung erstarrender Schäumen entstehenden Rohmaterials, bzw. fertiger Körper aus diesem Material.

Annaberg (Sa.). Neu eingetragen wurde die Kunstseide-Fabrik Fr. Küttner in Sehma, Zweigniederlassung in Pirna. — Firmeninhaber ist Kaufmann H. R. Küttner. Prokurist der Chemiker Dr. W. F. Sordeck.

Patentlisten.

Anmeldungen **Deutschland**

39b. B. 54692.	Verfahren zur Herstellung von Kondensationsgemischen. — Dr. L. H. Baekeland in Yonkers. (V. St. A.) — 25. VI. 09.
29b. D. 14113.	Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstlicher Seide, aus Zelluloseestern. — Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue. — 15. X. 07.
39a. W. 34762.	Verfahren zur Herstellung von Hochglanzgelatineperlen. Zus. zu D. R. P. 223012. — Karl Wild in Nürnberg. — 27. IV. 10.
12o. W. 30436.	Verfahren zur Darstellung von Zellulose- oder Hydrozellulose-Estern organischer Säuren. — Dr. Alfred Wohl in Danzig-Langfuhr. — 25. VIII. 08.
29b. V. 7622.	Verfahren zur Erzeugung durchsichtiger Fäden oder Filme sowie durchsichtiger Roßhaare mittels hochprozentiger Zelluloselösungen. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — 17. I. 08.
39b. B. 52092.	Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes aus vegetabilischen Kolloiden, Leim, Leinöl, Schwefel und Glycerin. — Karl Mann und Paul Kauwelster in Berlin. 19. XI. 08.
39b. K. 40848.	Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reinem Guttapercha u. dgl. aus roher Handelsware. — Zus. zu D. R. P. 190230. — Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. Elbe. — 28. IV. 09.
22g. R. 30847.	Befreien von Eisenteilen, Kondensern u. dgl. von Inkrustationen. — Dr. Georg Ritter in Oranienburg. — 11. V. 10.
39b. K. 43023.	Polituren aus gelöster Gelatine, Zelluloid oder einer derartigen Masse. — Karoline Kild in Stuttgart. 12. II. 10.
39b. B. 56359.	Maschine zum Waschen von Gummi, Guttapercha, Balata etc. — The British Motor Syndicate Ltd. und M. M. Dootan in London. — 13. XI. 09.
8k. H. 45561.	Erzielung eines weichen Griffes bei durch Guttapercha verbundener Doppelware. — Siegfried Herzberg in Charlottenburg. — 22. XII. 08.
39b. L. 26015.	Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Dr. H. Lienekogel in Feuerbach-Stuttgart. — 9. XI. 08.
12o. V. 8974.	Verfahren zur Darstellung von Formylzellulosen. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. — 20. XII. 09.
39b. E. 14201.	Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark. — L. Bremer in Riga-Thorensberg. 25. X. 09.
8n. L. 30429.	Verfahren zum Ueberziehen oder Bedrucken geeigneter Unterlagen mit Viskose für sich oder im Gemisch mit Farbstoffen oder Pigmenten aller Art. — Dr. L. Lilienfeld in Wien. — 16. III. 10.
29b. R. 29565.	Herstellung viskoser verspinnbarer Zelluloselösungen. — Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen. — 4. V. 09.
8k. R. 31297.	Verfahren, um mit Nitrozellulose u. dgl. imprägnierte Dauerwäsche unter Verwendung organischer Lösungsmittel von dem darauf befindlichen Überzug zu befreien. — E. Roggenkemper in Duisburg. — 1. VIII. 10.
29b. R. 26760.	und R. 31381. Verfahren zur Herstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen mittels Kupfersalz, Ammoniak und fixen Alkalis. — Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen. — 31. VII. 08 und 22. III. 10.
39a. St. 1027.	Vorrichtung zum Bestäuben von Gummifäden mit Talkum. — Storke & Co. in Düsseldorf. — 19. VI. 10.
29b. F. 26814.	Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden aus einer zähflüssigen Spinnmasse. — Glanzfäden-Akt.-Ges. in Berlin. — 3. XII. 08.
39a. V. 4116.	Verfahren zur Herstellung von Puppenkörpern, Puppenköpfen und ähnlichen Hohlgegenständen aus plastischem Material. — Vereinigte Spielwarenfabriken G. m. b. H. in Waltershausen i. T. — 5. XI. 09.
12o. M. 39103.	Darstellung von Zellulose-Acetat. — Dr. W. Merckens in Mülhausen i. E. und H. E. Moolsadjian in Basel. — 23. IX. 09.
39b. K. 42929.	Verfahren zur Herstellung von Billardbällen aus Zelluloid mit Gewicht-Einlagen. — A. Kanwdale und E. Rausch in Minden. — 2. XII. 09.
39b. B. 52165.	Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. L. H. Baekeland in Yonkers. — 27. XI. 08 (14. XII. 07).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw, sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

mit Unterstützung von Dr Paul Alexander (Berlin), Dr L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr M. Bamberger (Wien), Dr Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr C. Bronnert (Dornach i. E.), Dr Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr Arthur Eichengrün (Berlin), Dr H. Fuchs (Berlin), Dozent Ing.-Chemiker M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr Harries (Kiel), Professor Dr Alois Herzog (Sorau), Professor Dr F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr A. Jungbahn (Berlin), Regierungsrat Dr O. Kausch (Berlin), Dr A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr Graf H. Luxburg (Stettin), Dr J. Marcusson (Berlin), Professor Dr W. Massot (Krefeld), Dr Carl Piest (Hanau), Professor Dr Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr Karl Süvern (Berlin), Dr W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr Richard Escales (München)

15 Januar 1911 | Die Zeitschrift Kunststoffe erscheint monatl. zweimal [illegible] Bezugspreis [illegible] Einzelne Hefte [illegible] Zuschriften [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1 Jahrgang Nr 2

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Bekämpfung von Celluloidbränden.

Von Branddirektor Effenberger in Hannover

Wer sich mit Celluloid beschäftigt hat, der weiß, wie verschieden die unter dem Sammelbegriffe Celluloid zusammengefaßten Stoffe in ihrem Verhalten gegenüber dem Feuer sind. Aber nicht nur die Zusammensetzung dieser Stoffe, sondern auch das Alter und die Bedingungen, unter denen Celluloid aufbewahrt wird, spielen hierbei eine besondere Rolle. Mag nun aber die Feuergefährlichkeit des Celluloids größer oder geringer sein, vorhanden ist sie jedenfalls. Dazu kommen noch andere Umstände, die bei Celluloidbränden zur Vorsicht mahnen, nämlich die außerordentlich schnell vor sich gehende Verbrennung des Celluloids und die explosiven Eigenschaften der Celluloiddämpfe in einem bestimmten Gemisch mit Luft, ganz abgesehen von der giftigen Beschaffenheit dieser Dämpfe, die schon so manchem Leben und Gesundheit gekostet haben.

Es wird nicht ausbleiben, daß in Anbetracht der durch die Eigenschaften des Celluloids gegebenen Verhältnisse in feuertechnischer Beziehung die prophylaktischen Maßnahmen die größte Rolle spielen werden.

Wenn wir diese Eigenschaften betrachten, so müssen wir nach den von Berthelot und später von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neu-Babelsberg gemachten Beobachtungen die vielverbreiteten Annahmen zurückweisen, daß Celluloid in gewöhnlichem Zustande im wissenschaftlichen Sinne explosibel sei; die betreffenden Untersuchungen stellen übereinstimmend fest, daß Celluloid nur bei einem Atmosphärendruck von ca. 3000 atm explosionsartig verbrennen könne. Immerhin müssen die Erscheinungen, die beim Verbrennen dicht abgeschlossenen und dicht verpackten Celluloids eintreten, im vulgären Sinne den Anschein von Explosionen erwecken. Ich habe entsprechende Versuche angestellt, die in der Weise vorgenommen wurden, daß ich in einer etwa 35 cm^3 großen, kräftigen Kiste Celluloidabfälle aller Art fest aufeinander packte, nachdem ich im Innern der Kiste eine Vorrichtung für elektrische Zündung angebracht hatte; der Kistendeckel wurde darauf dicht verschraubt und die Zündvorrichtung nach einiger Zeit in Betrieb gesetzt. Gleich nach dieser Manipulation strömte schwerer Rauch aus den Fugen und bald nachher flog unter starker Detonation und unter langen Stichflammen die Kiste auseinander. Das sind immerhin Erscheinungen, mit der die Praxis zu rechnen haben wird.

Eine andere Eigenschaft des Celluloids, die für das Löschen von Celluloid von großer Wichtigkeit ist, ist die, daß Celluloid sich bei Ausschluß der atmosphärischen Luft unter der Voraussetzung bestimmter Wärmegrade ohne Flammenerscheinung zersetzt; es gilt also beim Löschen nicht so sehr die Luft abzuschneiden, als vielmehr die Temperatur herabzusetzen. Man muß daher, um Celluloidbrände zu löschen, große Mengen Wassers zur Verfügung haben, um die Temperaturen so herabzudrücken, daß eine weitere Zersetzung des Celluloids nicht mehr stattfinden kann.

Wenn nun schon Celluloid in kompaktem Zustande nicht im eigentlichen Sinne explosiv ist, so ist es unzweifelhaft der Celluloidstaub in Vermischung mit Luft, wie entsprechende Versuche dargetan haben.

Es gibt nur ein Mittel beim Betriebe von Celluloidfabriken bzw. beim Verkehr mit Celluloidwaren, um bei einem etwaigen Brande den Eintritt einer Katastrophe zu verhindern, und das besteht in Präventivmaßnahmen, die geeignet sind, einmal die Möglichkeit des Brandausbruches zu erschweren, dann aber durch möglichst große Unterteilung in voneinander getrennte feuersichere Räume einen Brand von vornherein auf ein bestimmtes Gebiet zu beschränken. Es ist selbstverständlich, daß bei der rapiden Ausbreitung eines Celluloidfeuers in erster Linie dafür gesorgt werden muß, daß die in den Räumen arbeitenden Personen so schnell wie möglich das Freie gewinnen werden. Entsprechende Ausgänge müssen reichlich bemessen sein und grundsätzlich direkt ins Freie bzw. in ein feuersicheres Treppenhaus führen. Auch in höheren Stockwerken läßt sich das leicht vermittels Balkons bzw. eiserner Leitern ermöglichen, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß Türen und Fenster, bei welchen derartige Leitern vorbeiführen oder die unter einer schräg liegenden Leiter oder Treppe liegen, feuerbeständig (Drahtglas, Elektroglas pp.) angeordnet werden müssen.

Für die Beschränkung eines Celluloidbrandes kommt außerdem in hervorragender Weise die Explosionsfähigkeit der Celluloiddämpfe in Vermischung mit Luft in Betracht. Es dürfte deshalb geboten sein, auf dieses Thema etwas näher einzugehen. Nach den von dem

Digitized by Google

eingangs erwähnten wissenschaftlichen Institute angestellten Untersuchungen enthielten Celluloiddämpfe, in Volumenprozent angegeben, folgende Bestandteile:

Kohlensäure	14,8
Kohlenoxyd	45,7
Methan	19,4
Wasserstoff	10,5
Stickstoff	9,6

1 Liter dieser Mischung mit 1,7 Liter Luft vermengt explodierte, als man einen elektrischen Funken hindurchgehen ließ. Es konnte nun immer mehr Luft der Mischung beigegeben werden, ohne daß die Explosionsfähigkeit nachließ; erst bei etwa 8,1 Liter Luftzusatz zu 1 Liter Gemisch erlosch die Explosionsfähigkeit.

Das Bedenkliche bezüglich dieser Celluloid-Explosionen liegt nun darin, daß die Grenzen, innerhalb der die explosionsfähigen Luftgasgemische möglich sind, sehr weit gezogen ist. Man vergleiche einige andere Gase, die in Mischung mit Luft explosionsfähig werden:

Alkohol	4 —13,6	Teile Gas in Volumprozent.
Aether	2,9— 7,5	" " " "
Benzin	2,5 — 4,8	" " " "
Celluloidgase	9 —40	" " " "

Man sieht ohne weiteres, wie gefährlich sich die Verhältnisse zu ungunsten der Celluloidgase stellen. — Nun muß man sich fragen, wodurch wird die Bildung solcher Gase befördert, wodurch behindert? Eingehende praktische Untersuchungen, die ich anstellte, haben ergeben, daß diese Gase in gefährlicher Form fast nur entstehen, wenn keine vollständige Verbrennung des Celluloids stattfindet. Mit anderen Worten: je mehr Sauerstoff vorhanden ist, um eine völlige Verbrennung des Celluloids unter starker Flammenerscheinung zu gewährleisten, desto geringer ist die Gefahr einer Explosion. — Interessant ist es wohl, zu konstatieren, daß bei etwa 16 Versuchen, bei welchen eine unvollständige Verbrennung des Celluloids stattfand, es mir jedesmal gelang, durch Einschalten einer elektrischen Bogenlampe eine Explosion der Gase herbeizuführen. — Als Nutzanwendung dieser Versuche ergab sich klipp und klar unter Voraussetzung der früher geforderten weitgehenden Unterteilung die Forderung, dort, wo es irgend angeht, dafür zu sorgen, daß eine möglichst vollkommene Verbrennung des Celluloids eintritt, indem man die in jedem Raum lagernden Mengen Celluloids nach Kräften knapp bemißt und die Räume selbst feuersicher ausgestaltet.

Kann dieser Grundsatz — dessen bin ich mir wohl bewußt — auch nicht überall zur Durchführung gebracht werden, so wird es doch in den bei weitem meisten Fällen möglich sein, sich ihm anzunähern. — Speziell habe ich mich bemüht, ihn bezüglich der Operationsräume der Kinematographen zur Durchführung zu verhelfen, weil hier jede andere vorbeugende Maßnahme insofern nicht weit genug geht, als sie lediglich die Wahrscheinlichkeit eines Brandes einschränkt, im Brandfalle dagegen die Möglichkeit, um nicht zu sagen Wahrscheinlichkeit einer Explosion zuläßt.

Unbeschadet aller sonstigen Vorsichtsmaßnahmen dürfte es daher das einzig Richtige sein, die Möglichkeit eines Brandes von vornherein anzunehmen, die Möglichkeit der Explosion aber durch kleine Verbrennung der Betriebsfilms, und die Möglichkeit weiterer schädlicher Folgen eines Filmbrandes durch feuersichere Gestaltung des Operationsraumes auszuschließen. — Mag mein Vorschlag im ersten Augenblick etwas gewagt erscheinen, so muß doch jeder Verständige zugeben, daß wir fast in jedem großen Etablissement heute mit ständigen großen Feuerungsanlagen rechnen müssen, neben denen meist auch große Mengen Brennmaterialien lagern, und daß diese Etablissements sich lediglich durch feuersichere Abtrennung der Räume, in welchen das Feuer brennt, mit gutem Erfolge schützen. Was kann es also in Wirklichkeit ausmachen, wenn es im Ausnahmefall in einem zweckentsprechend angelegten Operationsraum auf eine nach wenigen Minuten zu zählende Zeit brennt.

Aber auch für die Celluloidverarbeitungs-Fabriken wird das Prinzip der Trennung durchzuführen sein. Der Wiener Feuerwehrinspektor E. Schiller hat in Nr. 11 Band 10 der „Feuerpolizei“ das Projekt eines modernen Celluloidbetriebes veröffentlicht, das sich wohl eignet, als Muster für derartige Anlagen zu dienen. Sämtliche Arbeitsräume sind darin feuersicher voneinander getrennt und besitzen jeder zwei Ausgänge ins Freie, obwohl die Abmessungen jedes Raumes sehr klein sind und nur für etwa vier Leute den nötigen Platz zum Arbeiten gewähren. — Man kann nun gewiß die einzelnen Arbeitsräume etwas vergrößern und an den vier Ecken der Räume einwandfreie Ausgänge schaffen, der Schaden aber wird dann im Brandfalle auf seiten der Fabrikanten liegen, da nicht nur der Sachschaden, sondern vor allem der Schaden durch die Betriebsstörung ein entsprechend größerer sein wird.

Die neuen kürzlich ausgearbeiteten Bestimmungen über Verkehr mit Celluloid etc. sind in Oesterreich, das ja bekanntlich eine große Celluloidindustrie besitzt, unterm 15. Juli 1908 erlassen. Diese Bestimmungen enthalten viel Bemerkenswertes, sind aber im einzelnen nachsichtiger, da sie die bestehenden Verhältnisse berücksichtigen und durch allzu schwere Auflagen die Industrie nicht zu sehr schädigen dürfen.

Auch bei der Lagerung von Celluloid dürfte sich eine möglichst große feuersicher getrennte Unterteilung der Räume empfehlen, und vor allem sollte man es vermeiden, es stark in die Höhe zu lagern. — Andererseits sollte man in großstädtischen vielstöckigen Fabrikgebäuden den Celluloidbetrieb möglichst nur im obersten Stockwerk unterbringen, da sonst im Brandfalle das ganze Gebäude mit den darin arbeitenden Personen gefährdet ist.

Will man aber einen vielstöckigen Bau zum Celluloidbetriebe einrichten, so kann man es unter Berücksichtigung des Vorhergesagten mit gutem Gewissen meines Erachtens nur dann, wenn man die Treppenhäuser, wie man das bei Lagerhäusern schon vielfach anwendet, vollständig feuersicher und vollständig von allen Fabrikräumen isoliert anlegt, so daß der Zugang zu den einzelnen Räumen nur durch Vermittelung eines Balkons oder einer Loggia erfolgt, und indem man feuersichere Decken ohne Durchbrechungen zwischen den einzelnen Geschossen einfügt.

Tonempfindliche Kunſtſtoffe

Von Professor Victor A. Reko, Wien

(Schluß.)

II. Theoretischer Teil

Es dürfte jetzt nicht mehr sehr gewagt sein, an die Komposition einer Masse zu gehen, die den geforderten Bedingungen voll entspricht.

Lassen wir zunächst dem Chemiker das Wort.

Weder reine Seifen noch reine Wachskompositionen genügen unserem Zwecke. Die großen Vorzüge des Wachses allein haben zwar wiederholt zu einer einseitigen Bevorzugung dieser Massen geführt, jedoch wurde der endgültige Sieg des Wachses immer durch den Umstand verhindert, daß es nur sehr schwer einen klaren Griff ermöglicht, während dies bei Seifen fast mühelos

Digitized by Google

zu erreichen ist; man steht daher heute auf dem Punkte, Wachs und Seife vereinigt zu verwenden, womit aber keineswegs gesagt sein soll, daß dieser Kompromiß etwa das Ideal der Phonotechniker sei.

Die Eigenschaften der Grundmaterialien, Wachs und Seife, kennen wir bereits; wir wissen, daß Wachs ordinärer Art in der Wärme plastisch wird. Aufnahmeplatten, die daher Wachs enthalten, werden zweckmäßig vor der Aufnahme etwas angewärmt. Natürlich lassen sich auch Kompositionen herstellen, die ihre Plastizität der Beimengung gewisser Stoffe verdanken; solche Massen braucht man nicht anzuwärmen. Doch empfiehlt es sich auch in diesem Falle, die Komposition einen Tag vorher in das auf 25—30 Grad Celsius vorgewärmte Aufnahmezimmer zu bringen und dort zu temperieren. Wir wissen ferner, daß gelbes Wachs aus Cerotin (auch Cerin genannt) und Melissin oder Myricin besteht; ersteres ist in Alkohol, namentlich in angewärmtem, sehr leicht löslich, letzteres schwer.

Die leichte Löslichkeit des Cerotin hat dazu geführt, Wachs in einem Gemische von Alkohol und Benzin zu lösen, sodann auf Zinkplatten zu schütten und der Verdunstung auszusetzen. Nachdem Alkohol und Benzin sich verflüchtigt haben, bleibt auf der hochglanz polierten Zinkfläche ein dünnes Häutchen Wachs haften, das sich für Aufnahmen recht gut eignet. Tatsächlich hat der Erfinder des Grammophones, Emile Berliner, seine ersten Aufnahmen auf diese Weise gemacht. Die in das Wachshäutchen eingravierten Tonwellen wurden durch ein Chromsäurebad in das Zink eingeätzt und von dieser Zinkmatrize aus dann die Patrizen gepreßt. Heute gilt dieses Verfahren wegen der starken Nebengeräusche, welche Platten dieser Erzeugungsart aufweisen, für überholt.

Wir wissen ferner, daß man gegenwärtig verschiedene Wachs- und Seifensurrogate verwendet, um die Masse zu verbilligen; allein nicht bloß deshalb, sondern auch, um ihre Eigenschaften zu modifizieren. Als solche Stoffe kommen in Betracht:

1. Das Ceresin, ein Mineralwachs, das zur Imitation des echten Bienenwachses dient, ungefähr die gleichen Eigenschaften hat, jedoch wesentlich billiger ist. Es wird gewonnen aus

2. Ozokerit, ein natürliches Erdwachs, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht ($C_n H_{2n}$) und bei 60—80 Graden Celsius schmilzt; dessen [illegible] ist also sehr wesentlich, wenn man den Schmelzpunkt verlegen will. Identisch mit dem Ozokerit ist das sogenannte Naphthadil (neft gil), wie man es am kaspischen Meere massenhaft findet. Durch Destillation des Ozokerit wird

3. Paraffin gewonnen, das sich gegenüber dem aus Braunkohle gewonnenen Stoffe wesentlich durch größere Härte und viel höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Diesen Stoff verwendet man namentlich, um der Masse eine gewisse Härte zu geben, ohne natürlich dabei ihre glatte Schnittfähigkeit zu gefährden. Von den Fettsubstanzen kommen für unsere Zwecke in Betracht:

4. Chinesischer Talg, ein Produkt der Stillinga sebifera, deren nußgroße Samen von einer harten, weißen Wachsschichte umhüllt sind. Kocht man diese Samen, so erhält man das chinesische Wachs, das hart, geschmack- und geruchlos ist und von wässerigen Alkalien wenig angegriffen wird. Es schmilzt bei ungefähr 40 Grad Celsius. Seiner Hauptmasse nach besteht es aus Cerotinsäure-Ceryläther; da dieser aber erst bei 82 Graden schmilzt, ist offenbar im Chinawachse ein den Schmelzpunkt herabsetzender Körper enthalten, und man gebraucht es tatsächlich vielfach mit Erfolg, um den Schmelzpunkt gewisser [illegible] herabzusetzen. Das Wie und Warum dieses merkwürdigen Vorganges ist noch nicht hinreichend geklärt.

5. Japanwachs, eigentlich (nach den Untersuchungen Berthelots) ein Fett und kein Wachs, wenngleich es die meisten Eigenschaften des Bienenwachses hat. Es läßt sich außerordentlich leicht kneten und formen, und man verwendet es, wo es sich darum handelt, der Masse eine gewisse Plastizität und die Möglichkeit reinen Schnittes zu geben.

6. Cerawachs, auch Carnauba genannt, eine die Blätter der Corypha-Palme beiderseitig überziehende Substanz, die man durch Kochen dieser Blätter in heißem Wasser gewinnt. Dieses Wachs hat einen außerordentlich hohen Schmelzpunkt (ungefähr 97 Grad Celsius), und darum verwendet man es mit Vorliebe als Beisatz zu anderen Materialien, um deren Schmelzpunkt zu erhöhen.

7. Palmwachs, Produkt der Ceroxylon andicola, wird hauptsächlich als Surrogat zur Verbilligung der Masse benutzt. Wegen seines schweren Gewichtes setzen es manche nicht auf den Export angewiesene Firmen auch gerne der im Inlande zur Veräußerung kommenden Masse bei, um allerdings nicht ganz einwandfreie Ersparnisse und Vorteile zu machen.

Als Mittel, den Schmelzpunkt der Masse zu erniedrigen, dienen ferner:

8. Das Myricin, das durch Auskochung der kaum erbsengroßen Früchte der myrica cerifera gewonnen wird, sowie das

9. Grüne Wachs, auch Okubawachs oder Parawachs genannt, das sich durch besonders niedrigen Schmelzpunkt auszeichnet (circa 36 Grad Celsius).

Wer Einblick in die diversen Patentschriften nimmt, wird noch so manchen, selbst fachlich Gebildeten fremden Stoff und so manche sonst ganz unbekannte Wachsart aufgezählt finden; allein wir glauben diese füglich übergehen zu können, da alle diese neu entdeckten Wachspflanzen und Fette keine anderen Vorteile haben, als daß sie eben dem Fabrikanten recht gelegen wachsen. Unsere Exporteure wissen ja jeden Moment über die Entdeckung einer neuen Wachspflanze genau zu berichten. Wesentliche Eigenschaften hat aber keine einzige.

Nunmehr kennen wir die Bestandteile der Aufnahmemasse, und es darf verraten werden, daß sich die Eigenschaften derselben durch geeignete Fabrikationsmethoden noch wesentlich verändern lassen. Diese „geeigneten Methoden" bilden eben zum Teile bereits Fabrikationsgeheimnis, und sind Erfahrungen weniger auf diesem Gebiete besonders praktisch gewesener Leute. Wir kommen damit zum dritten und letzten Teile unserer Darstellung, zur Praxis der Schallplattenmassefabrikation. Es wird sich hier wesentlich darum handeln, die Arbeitsmethoden anzugeben, nach denen befriedigende Produkte erzeugt werden und

III. Praktischer Teil

Vergessen wir nicht, daß es sich bei der Herstellung einer aufnahmefähigen Masse immer mehr oder weniger um eine Verseifung handelt. Diese Erwähnung erscheint uns nach der im theoretischen Teile angebrachten, bloß Wachse betreffenden Darlegung nicht unangebracht. Die einfachste, von zahlreichen Firmen, namentlich der Phonographenbranche verwendete Masse wird folgendermaßen hergestellt:

Man nimmt gleiche Teile harten Bienenwachses (cera flava) oder auch, wenn es sich um einen bloßen Versuch handelt, die als Schusterwachs bekannte Masse, ferner tunlichst verwitterten, also durch den Einfluß der Luft hart gewordenen Stearin, macht die einzelnen Stücke klein und mischt sie in einem Tiegel über offenem Feuer, bis sie dünnflüssig geschmolzen sind. Hiebei ist etwas Vorsicht zu gebrauchen, damit nicht etwa die leicht entzündliche Masse überkocht oder die Dämpfe Feuer fangen.

Digitized by Google

Bei fabrikmäßiger Herstellung kommen natürlich eigene Vorrichtungen und Bäder zwecks gefahrloser Herstellung in Verwendung.

Der dünnflüssig geschmolzenen Masse wird nun tropfenweise Aetznatron zugesetzt, wodurch sie eindickt. Man fährt mit dem Zusetzen von Aetznatron unter beständigem Umrühren solange fort, bis die Masse genügende Festigkeit erhalten hat.

Sodann bereitet man eine Mischung aus Stearin, etwas Asphalt und etwas Harz (Fichtenharz), alles zusammen ungefähr ein Viertel der früher genommenen Menge Wachses, setzt dies der Masse zu und kocht sie nochmals bis zum Flüssigwerden ein.

Dann ist die Masse zum Gusse fertig. Man gießt sie ununterbrochen und mit größter Vorsicht in die Form, die zuvor heiß gemacht werden muß, damit die Masse an ihr nicht kleben bleibt. Schließlich wird der so gewonnene Gußkörper nach dem Erkalten herausgenommen und, wenn nötig, noch fein geschliffen; dies ist der ganze, anscheinend so leicht und doch äußerst schwierige und viele Fehler zulassende Prozeß.

Will man recht weiches Aufnahmematerial, so braucht man der Masse nur etwas mehr Wachs beizumischen. Durch Zusatz von mehr Stearin wird die Masse spröder, was manchmal auch gewünscht wird.

Auch die Menge der Lauge ist zu beachten, da ein kleines Plus nicht nur das Auflösen im Feuer erschwert, sondern die Flüssigkeit auch schneller erstarren macht, also beim Gießen ein rascheres Arbeiten verlangt.

Der Hauptunterschied zwischen dieser Masse und einer echten Seife liegt vor allem darin, daß hier keine Oelsäureverbindungen vorkommen. Das gleiche gilt von allen anderen, heute verwendeten Massesubstanzen.

Eine der besten, ursprünglich bloß für Phonographen, heute jedoch auch für Platten verwendete Masse wird folgendermaßen bereitet: Man nimmt Stearinsäure, so rein als man sie erhalten kann, und führt diese in Natronsalz über. Diese Ueberführung darf natürlich nicht vollkommen sein, da sonst der Schmelzpunkt viel zu hoch steigen würde; eine etwa 35 bis 40prozentige Ueberführung genügt vollkommen. Das derart erhaltene Material schmilzt bei einer Temperatur von 125 bis 170 Graden. Wird weniger als 35 Prozent der Stearinsäure in Natronsalz übergeführt, so sinkt der Schmelzpunkt außerordentlich; man setzt in diesem Falle, namentlich wenn es sich um billige, absichtlich auf niederem Schmelzpunkte gehaltene Massen handelt, der Mischung etwas Tonerde zu, und zwar derart, daß man zunächst die Tonerde in die Natronlauge bringt, um sie dann in Natronaluminat zu überführen.

Von einer guten Masse fordert man, daß sie neben außerordentlicher Zähigkeit dennoch homogen ist, daß sie bei der Aufnahme auf die feinsten Schallwellen sowie auf die stärksten Schwingungen der Membrane reagiert und gleichwohl der Aufnahmenadel nur geringen Widerstand entgegensetzt. Nur dadurch wird die Aufnahme eine vollkommene. Da nun die meisten Industrien, die sich mit der Herstellung derartiger Masse befassen, keine Probeapparate haben, die den Nachweis dieser Eigenschaften erbringen könnten, und da andererseits eine vollständige Aufnahmemaschinerie (abgesehen von ihrer Bedienung, die etwa 10000 Mark pro Jahr erfordert) außerordentlich teuer ist, so wird sich heute das Zusammengehen von Massefabrikant und Schallplattenerzeuger besonders für Neulinge sehr empfehlen. Nur die Praxis kann auf diesem Gebiete das Richtige lehren und nur dadurch, daß man die Wünsche und Lebensbedingungen einer anderen Industrie genau kennt, lassen sich Geschäfte machen, die wirklich rentabel sind. Beträgt doch die Zahl der jährlich in Europa gemachten Aufnahmen heute schon rund eine Million. Und für künftig ist eher eine Steigerung denn eine Abnahme anzunehmen, da die großen Fabriken die Grammophone immer billiger liefern und so zu einem Massenartikel machen, den sich selbst der Aermste anschaffen kann. Mit dem Konsum der Apparate aber steigt jener der Platten und zwar fällt nach statistischen Erhebungen für Deutschland auf jeden Apparat eine Anzahl von Platten, die ihrem Werte nach dem fünfunddreißigfachen Anschaffungspreise des Apparates entsprechen! Das sind Zahlen, die für sich allein reden!!

Immerhin wollen wir dem Massefabrikanten auch hier an die Hand gehen und einige Kleinigkeiten angeben, mit deren Hilfe er ihre [illegible] probieren mag, ob die von ihm erzeugte Masse den Ansprüchen der Plattenindustrie genügt oder nicht.

Da ist zunächst der Preis. Das Kilogramm vorzüglichster Beschaffenheit darf einen Maximalpreis von 4 Mk. 50 Pf. nicht überschreiten, wenn die Ware gangbar sein soll. Wir erwähnen dies, weil sich durch Kombination erstklassiger Materialien gewiß Stoffe herstellen lassen, die für Aufnahmezwecke wundervoll geeignet sind. Aber — Käufer sind keine dafür vorhanden, da sich durch geschickte Kombination billigerer Stoffe dasselbe erreichen läßt.

In diesem Preise ist allerdings nur der Wert der Rohmaterialien bezeichnet. Aufnahmebereite Platten dürfte man, ohne viel zu irren, mit maximal Mark 3,50 per Kilogramm taxieren. Feingeschliffene Platten sind natürlich noch teurer. Rechnet man per Platte ein Maximalgewicht von 1700 Gramm mit 5% Gewichtstoleranz pro Stück, so dürfte ein Preis von rund 6 Mark der Durchschnitt sein.

Von der Homogenität der Masse überzeugt man sich durch Schneiden derselben mit einem unter einem Winkel von 45° gegen die Fläche leicht gedrückten Saphirstift. Ist der Schnitt unter dem Mikroskope rein (nicht faserig) und glatt, ist er wirklich ein Schnitt und nicht ein Riß mit rauhen, ausgefaserten Wänden, so ist das Produkt brauchbar. Weist aber die Schnittfläche Schrunden und ein unreines [illegible] auf, oder schmiert die Masse, läßt sich kein endloser Span aus derselben herausschneiden, so kann man sicher sein, daß diese Komposition nichts taugt, da die mit ihr hergestellten harten Platten außerordentlich stark rauschen werden. Diese kleine Erfahrung ist heute fast schon Binsenwahrheit, allein es gibt noch immer Leute, die sich durch andere Vorzüge einer angepriesenen Patentmasse blenden lassen, um dann Tausende und Abertausende von Mark Reugeld zu zahlen.

Bei vorsichtiger Bearbeitung müssen sich von jeder Aufnahme mehrere Galvanos abziehen lassen. Man versuche dies in dem durch die Verhältnisse gebotenen Umfange und beachte dabei genau, ob die Masse nicht etwa beim Anziehen der Matrizen bricht, oder ob sie nicht von der Säure des galvanischen Bades angegriffen wird.

Alle diese Fehler lassen sich durch geeignete Maßregeln vermeiden. Wer aber glauben wollte, daß die Herstellung einer guten Masse nach erprobter Patentschrift schon dadurch möglich ist, der befindet sich gar sehr am Holzwege. Es kommt auch außerordentlich viel auf die Arbeitsweise an.

Nehmen wir nun an, es handle sich um die Herstellung einer (übrigens sehr verbreiteten) Masse, die aus den Grundstoffen

37grädige Aetznatronlauge	40 kg
Stearinsäure	184 kg
Tonerdehydrat	3,25 kg
Paraffin	33 kg

besteht, so wird man vorteilhafterweise zunächst die Natronlauge mit Wasser versetzen, das Aetznatron also lösen, bis die angegebene 37grädige Lauge entsteht. Diese wird sodann bis zu ihrem Siedepunkt (etwa 160 Grad Celsius) erhitzt, worauf man das Tonerdehydrat rasch

Google

erhöht und die Flüssigkeit vom Feuer wegzieht. Während dieser Handlungen wird in einem gesonderten Gefäße Stearinsäure geschmolzen und etwa auf zirka 150° Celsius erwärmt. Beide Mischungen werden sodann sehr vorsichtig zusammengegossen, wodurch eine absolut gleichmäßige Komposition entsteht. Diese Mischung setzt man noch einmal dem Feuer aus, erhitzt sie abermals bis auf ungefähr 150° Grad, und fährt mit dem Anwärmen solange fort, bis sämtliches in der Masse etwa noch enthaltenes Wasser verdampft ist. Sodann setzt man, je nach den Wünschen des Bestellers der Masse, die an sich schon aufnahmebereit ist, Stoffe hinzu, die ihren Härtegrad erhöhen, wie wir solche im Ozokerit, Paraffin, Carnaubawachs etc. kennen gelernt haben.

Natürlich kann man durch Beimischung entsprechender Stoffe auch niedrigeren Schmelzpunkt, härtere oder weichere Konsistenz, besonders hohes oder niedriges Gewicht erzielen. Ersteres ist für den Verkauf vorteilhaft, letzteres wird von den Exporteuren gefordert. — Auch läßt sich durch Ersatz gewisser Substanzen die Masse verbilligen, respektive verteuern. Letzteres, so unglaublich es erscheint, wird heutzutage manchmal absichtlich angewendet, da an der Spitze mancher ehrgeiziger Schallplattenfabriken sehr tüchtige kaufmännische, sonst aber ungebildete Leute stehen, die eingereichte Wachsproben bloß auf ihren Inhalt an Edelwachsen untersuchen lassen und dann, wenn diese Probe gut ausfällt, natürlich das teuerste beziehen, in der Meinung, es müßte dann auch das beste sein. Man darf es den Fabrikanten von Schallplattenmasse gar nicht übelnehmen, wenn sie diese Konjunktur zum mindesten nicht ungenützt vorüberziehen lassen.

Somit hätten wir einige Winke gegeben, die das Wesen und die Fabrikation der Aufnahmemasse betreffen. Unter Schallplattenmasse versteht man aber, wie in den Eingangszeilen dieser kleinen Studie mitgeteilt wurde, auch eine Masse, die sich zur Wiedergabe von Phonogrammen eignet und aus der die heute gebräuchlichen im Handel vorkommenden Schallplatten bestehen. Auch sie ist zum Teile noch immer ein [illegible] mit unverständlichem Egoismus [illegible] Fabrikationsgeheimnis. Vielleicht ist es mir aber möglich, darüber nächstens in diesen Blättern einiges mitzuteilen.

Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Dr. Oscar Kausch-Berlin. (Fortsetzung.)

Lesigang stellt echte Lederpappe in der Weise her, daß er in alkalischer Lauge und Ammoniakwasser gekochten Leder- und Schafwollabfälle mit durch Säure mazerierten Lederabfällen mengt, unter Zusatz pflanzlicher Fasern auf Pappenbrei verarbeitet und nach Zusatz von Alaun oder Aluminiumsulfat in Plattenform bringt (österreichisches Patent Nr. 18104).

Einen Lederersatz erhält man nach Angabe des britischen Patentes Nr. 26811/1898 (Mc Quade) dadurch, daß man Lederabfälle vermahlt, mit Leim oder Gelatine zu einer dicken Paste anrührt, diese mit ev. Oel oder Glycerin enthaltendem Formaldehyd behandelt und endlich preßt.

The Tonlitch Leather Company stellt aus mehreren Lagen von Lederfasern, die sie übereinander legt und eventuell nach Zusatz eines Bindemittels preßt, künstliches Leder her (britisches Patent Nr. 2972/1900).

Koch & Co. (D. R. Patent Nr. 127683) breiten das zerkleinerte Lederabfallmaterial auf einem endlosen Transporttuch zunächst gleichförmig aus, netzen es dann und durchtränken es sodann mit Klebstoff. Hierauf vereinigt man die so behandelten Lederstückchen durch Preß- oder Trockenwalzen zu einer zusammenhängenden Masse, so daß diese einer Aufwickeltrommel in Form eines breiten Bandes zugeführt werden kann. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Maschine ist dadurch gekennzeichnet, daß das endlose Transporttuch die auf ihm mit Hilfe von Speisewalzen ausgebreiteten Lederstückchen in den Bereich einer Anzahl gezahnter Verteilungswalzen führt; letztere erhalten außer der Drehbewegung noch eine achsiale Verschiebung. Ferner sind zwischen diesen Verteilungswalzen und einer Reihe den oberen Teil des Transporttuches zwischen sich durchlassenden Preßwalzenpaare Brauserohre zum Benetzen der Abfälle mit Wasser und eine Vorrichtung zur Zuführung von Klebstoff vorgesehen.

Die enthaarten Abfälle sortierter Felle benutzt endlich Gauthier (D. R. Patent Nr. 140424, britisches Patent Nr. 19249/1901) zur Herstellung von künstlichem Leder. Nach seinem Verfahren werden die tierischen Fasern in ihrer ganzen Länge bewahrt und miteinander vereinigt. Die Abfälle werden zunächst in bekannter Weise enthaart und hierauf sehr lange in Kalkwasser eingeweicht (20 Tage), wodurch sie aufzuschwellen und dann zu zerfallen beginnen. Man wäscht, sobald das Einweichen der Felle einen hinreichenden Grad erreicht hat, das Material sehr sorgfältig mit Wasser, bis aller Kalk beseitigt ist, aus, zerreißt es in kleine Stücke unter Erhaltung der einzelnen Fasern. Zu diesem Zerreißen wendet man einen Zerreißer an, dessen Oberfläche mit Nägeln versehen ist. Nach diesem Anfasern, das unter Wasserbesprengung stattfindet, knetet man die Masse, wodurch sich alle Teile des letzteren innig mischen und schließlich eine völlig gleichmäßige Masse erhalten wird. Dann bringt man die eventuell während des Knetens gefärbte Masse in ein Bad von Zinksulfat (4 oder 5° Bé), in dem sie etwa 24 Stunden verbleiben kann. Dann breitet man sie auf Leinwand aus, wenn man das Endprodukt in Band- oder Plattenform von verschiedener Stärke erhalten will; man kann sie auch in Formen beliebiger Gestalt gießen. Endlich wird die geformte Masse langsam unter Druck ausgetrocknet.

Labroyat und Loup (französisches Patent Nr. 397972) behandeln Lederabfälle mit Wasser und Wasserdampf, geben sie dann in eine Ammoniaklösung, entfärben sie durch wiederholte Ozonisierung und Chlorkalk und behandeln sie mit einer Eiweißlösung sowie endlich mit Gerbsäure, worauf sie gepreßt und satiniert werden.

Ein Gemisch von Stearinsäure, chinesischem Holzöl, Aceton, Nitrocellulose, Pigment und pulverisiertem Leder dient nach Angabe der amerikanischen Patentschrift Nr. 837351 (Smith) zur Kunstlederfabrikation.

Ein lederähnliches Produkt erzeugt Kumph in der Weise, daß er Kautschukrückstände, Lederabfälle, Harz, Antimonoxyd, Zinkoxyd, Bleiglätte, Bleioxyd und Schwefel mischt und dann die daraus erhaltenen Platten vulkanisiert. (Amerikanisches Patent Nr. 860751.)

Lake zerkleinert Leder zu Faserform und preßt die in eine Hülle eingeschlossene Masse in einer Zentrifugenpresse (britisches Patent Nr. 6131/1908).

Nach Fairweather (britisches Patent Nr. 4627/1908) werden pulverisierte Lederabfälle auf ein mit Klebstoffen (z. B. Leinsamenöl) befeuchtetes Gewebe gestreut und das Ganze dann eventuell gepreßt. Analog ist das Verfahren Hartmann (französisches Patent Nr. 396217).

Google

Lederabfälle, Harz, erhitztes Mineralöl oder Wachs oder Gemische dieser drei Substanzen dienen **Coae** (britisches Patent Nr. 929/1908, französisches Patent Nr. 386420) zur Herstellung von Kunstleder.

Tannierte Lederlösungen verwenden **Buffum** und **Carter** (britisches Patent Nr. 9381/1909) und neutralisieren in dem Faserbrei die freien Säuren, mischen den Brei mit einer kolloidalen Substanz wie Eiweiß, Kasein oder Leim und erhalten so einen unlöslichen Niederschlag auf den Fasern, worauf das Gemisch weiter verarbeitet wird. Dieses Verfahren stellt eine weitere Ausbildung des aus der britischen Patentschrift Nr. 28219/1908 bekannten Verfahrens dar, gemäß welchem als kolloidale Substanz Seife Verwendung findet.

Endlich verarbeitet **Ostberg** (britisches Patent Nr. 22004/1909) Lederabfälle in der Weise auf Kunstleder, daß er ihnen die Gerbsäure entzieht, sie trocknet, mit einem Klebstoff imprägniert, in Lagen übereinander legt und alsdann preßt.

Aus Lederstreifen gewinnt **Nealton** (amerikan. Patent Nr. 687849) Kunstleder in der Weise, daß Lederstreifen oder -stücke miteinander mit Hilfe eines Bindemittels zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt werden.

Nach **Chase** (amerikan. Patent Nr. 507213) werden tierische Materialien in Gegenwart von Wasser zu Fasern und faserförmigen Stoffen zerkleinert und dann durch Austreiben des Wassers aus diesem mechanischen Gemische unter Druck die Bestandteile zu einem Ganzen wieder vereinigt. Es bildet sich auf diese Weise eine homogene, harte und haltbare Masse, die als Kunstleder Verwendung finden soll.

Marter, Hanbery und **Gardner** (britisches Patent Nr. 22724/1902) zerkleinern Felle oder Häute, behandeln die erhaltenen Massen alsdann mit Wasserdampf oder kochendem Wasser, bis sich beim Umrühren eine dicke Paste bildet, die alsdann gepreßt wird.

Leach verwendet ungegerbte Felle oder Häute, zerkleinert diese zu Fasern, gerbt die letzteren, preßt und trocknet sie (britisches Patent Nr. 19332/1909).

An diese Lederabfälle, sowie Leder und Häute verarbeitenden Verfahren reihen sich diejenigen an, die als Grundstoffe **andere Materialien** heranziehen.

Hier sind in erster Linie die Verfahren zu nennen, die sich der pflanzlichen Fasern oder der Wolle, sei es in Form der Fasern selbst oder daraus hergestellter Fließe oder Gewebe zu dem beregten Zwecke bedienen.

So verwendet **Stierlin** zur Herstellung von Kunstleder (Stierlinsches Leder) ein Fließ aus beliebigen gekrempelten Zellstoffen, wie Flachs, Baumwolle oder Hanf, tränkt dieses mit animalischem oder anderem Leim und gerbt das Ganze. Zu diesem Verfahren verwendet man zweckmäßig Leim, auf den die Gerbstoffe schon eingewirkt haben. Das Gerben kann in der Weise geschehen, daß man das Fließ mit einer Art Appretur, die zugleich leimartige Stoffe, Gerbstoffe und Farben enthält, tränkt (D. R. Patent Nr. 9140). Man setzt z. B. 25 Teile Leim, die der Einwirkung von Gerbstoffen ausgesetzt waren, in 75 Teilen Wasser und gibt 20 Teile Pinolenöl und 5—10 Teile Gerbstoff hinzu. In diese Lösung taucht man das auf einer Krempel hergestellte lose zusammenhängende Wattefließ. Hierauf läßt man letzteres durch zwei mittels Dampf erwärmte Walzen hindurchgehen, welche die überflüssige Flüssigkeit auspressen, worauf man es in ein Bad einer Eichenrindenabkochung mit 5% Glyzerin einbringt. Nach 12 bis 24 Stunden trocknet man das Produkt in heißer oder kalter Luft und ist das Kunstleder alsdann fertig.

Heinwitz verarbeitet vegetabilische oder animalische Stoffe zu filzartigen Tafeln oder Rollen und tränkt diese mit einem Gemische von 18 kg Leinsaat, 6 kg Ochsenblut, 5 kg Glyzerin und 100 kg Flußwasser) D. R. Patent Nr. 17677). Nach dem Imprägnieren erhalten die getrockneten Tafeln durch Pressen zwischen sogenannten Preßspänen eine dem Leder ähnliche Fläche. Um die äußeren Flächen dieses Ledersatzes besonders wasserdicht und widerstandsfähig zu machen, bestreicht man sie mittels eines Schwammes mit gekochtem Leinöl unter Zusatz von Ossepine und alsdann mit gewärmtem Terpentinöl. Endlich werden die Tafeln abgetrocknet und gefirnist.

Ebenfalls Fließe aus Baumwolle oder anderen lockeren Fasern wendet **Fell** (D. R. Patent Nr. 23492) an. Er gibt zwischen die Fließe Kanevasstreifen und stellt Rollen daraus her, die zusammengebunden und zwecks Auslaugung aller darin enthaltenen wasserlöslichen Stoffe in kochendes Wasser gebracht werden. Noch feucht werden die Rollen mit einer Lösung aus Leim, Wasser und Kaliumbichromat behandelt. In einem solchen Bade hält man die Rollen bei etwa 70° C so lange, bis alles Wasser aus ihnen verdrängt ist, worauf man sie herausnimmt und abtropfen läßt. Alsdann rollt man die Leim-Fasermassen mitsamt dem Kanevas auf eine Trockenfläche aus Glas oder dgl., zieht den Kanevas ab und läßt trocknen. Unter der Einwirkung des Lichtes bildet sich eine harte und fest an der Trockenfläche haftende Haut, die nach vorherigem leichten Anfeuchten mit Alaun oder Chromalaun enthaltendem Wasser abgerollt wird. Um dem Produkt erhöhte Biegsamkeit zu verleihen, muß man der zur eventuellen Lichtdurchlässigkeit anzuwendenden Sodalösung Glyzerin oder dgl. zusetzen. Endlich wird das erhaltene Kunstleder nach den üblichen Methoden der Rot- und Weißgerberei gegerbt und zwar mit warmer Gerbflüssigkeit (5% Gerbsäure und 25% Glyzerin enthaltend).

Wolle oder ganz- oder halbwollene Filze und Watten werden nach dem Verfahren des **D. R. Patentes Nr. 24177** (**Glatz**) in ein lederähnliches Produkt durch Anwendung alkalischer Laugen (25° Bé starke Natron- oder Kalilauge) und Gerben mit Lohbrühe oder einem anderen gerbstoffhaltigen Material übergeführt. Nach dem Imprägnieren der Wolle mit den Alkalien entsteht eine hornartige elastische Masse, die nach dem Gerben dem Druck einer hydraulischen Presse ausgesetzt wird.

Das Verfahren **Billings** (britisches Patent Nr. 22965/1896) zur Herstellung einer Lederimitation besteht darin, Schichten von Woll- oder anderen Fasern mit einer Lösung von Gelatine, Leim oder dgl. in Methylalkohol oder dgl. oder Naphtha ev. unter Zusatz von Glyzerin imprägniert, trocknet und mit die Gelatine härtenden Substanzen behandelt.

Mit einem Gemisch von Harz, Wachs und Eisenoxyd behandelt **Kent** (britisches Patent Nr. 8069/1896) faseriges oder breiiges Material und preßt letzteres sodann zwischen Schichten von absorbierendem Material unter Kühlung.

Aus Fasern, Nitrozellulose, Rizinusöl oder einem anderen Fettstoff erzeugte **Guillot** künstliches Leder (französisches Patent Nr. 362170).

Minna (britisches Patent Nr. 2221/1894) verwendet Faserstoffe in Breiform, mischt ihnen Kalk an und sodann eine Lösung von Stärke, Gelatine und Terpentin.

Strand stellt eine für Treibriemen geeignete Lederimitation dadurch her, daß er Fließe aus tanniertem Garn herstellt und diese mit Harzpech imprägniert (britisches Patent Nr. 18231/1894).

Mc Lauria behandelt Zeugbekleidung oder faseriges oder verfilztes Material mit Kasein, Gelatine oder dgl., Glyzerin, Formaldehyd und Alaun (britisches Patent Nr. 12553/1898).

Pyroxylin und faserige Massen verwendet **Goldsmith** und stellt aus diesen durch Pressen und Polieren der Oberfläche Kunstlederprodukte her (amerikan. Patent Nr. 661263).

Digitized by Google

Ein Gemisch von Kautschuk, Vaselin, Zinkoxyd, Schwefel, Antimon, Teer, Baumwolle oder Fasern verwendet zu dem beregten Zwecke Lavin (französisches Patent Nr. 381612).

Ferner hat man auch schon die zur Herstellung von Cellulosefilms bekanntlich verwendete Kupfercelluloseammoniaklösung zur Erzeugung von Kunstleder herangezogen ([illegible], D. R. Patent Nr. 194506). Zu diesem Zwecke bläst man der genannten, vorher mit Pflanzenfasern vermischten Lösung vor ihrem Eintritt in die Fällflüssigkeit (Schwefelsäure) zerkleinerte Fasern beliebiger Herkunft zu. Man läßt z. B. die aus dem Mundstück des Behälters für die Celluloselösung ausgepreßte bandförmige Cellulosemasse den Spalt einer Faser- oder Haarblasemaschine passieren oder zwischen den Spalten mehrerer solcher Vorrichtungen hindurchgehen und überzieht auf diese Weise die Bänder beiderseitig mit den Fasern. Als solche Fasern können auch Hanf-, Faser- oder Haarstaub Verwendung finden. Das Entsäuern der mit den Fasern belegten Bänder wird nach dem Passieren der Fällflüssigkeit (Schwefelsäure) in einem zweiten Behälter erzeugt, wobei sie zur Verhinderung des Eingehens unter starker Spannung durch eine konzentrierte Lösung von Aetznatron oder Aetzkali gezogen wird. Hierdurch werden die bestaubten und beflaserten Bänder hinlänglich geschmeidig gemacht, um mit Reliefmustern bedruckt zu werden.

Analog ist das Verfahren von Heilbronner und Vallée (schweizerisches Patent Nr. 44729). Danach wird eine Lösung von Ossein gemischt mit Fasern (Wollfasern, Holzfaser, Asbestfasern) durch einen geeigneten Apparat in der erforderlichen Form in eine Fällflüssigkeit (Formaldehyd, Phenol) eingeleitet und der eventuell vor ihrem Eintritt in die letztere noch Fasern aufgeblasen.

Ferner verwendet Guilleteau ein Gemisch von Nitrocellulosen, Kampfer, Ramiefaser und oxydierten Oelen zu dem beregten Zwecke (französisches Patent Nr. 375964).

Eine besondere japanische Ramiefaser soll nach Angabe der französischen Patentschrift Nr. [illegible] (britisches Patent Nr. 4202/1908) ([illegible]) mit Hilfe eines geeigneten Klebstoffes (Lackharz) ein sehr haltbares Lederimitat ergeben.

Reid imprägniert Wollfilz mit einer Acetonlösung von Nitrocellulose und nitriertem Ricinusöl (und evtl. Ricinusöl), Wachs, Mineralöl und Kalk (österr. Patent Nr. 18581, britisches Patent Nr. 3484/1901).

Zwecks Kunstledererzeugung imprägniert Weber (D. R.-Patent Nr. 216899, britisches Patent Nr. 15251/1907, franz. Patent Nr. 380940, österr. Patent Nr. 34124, amerikanisches Patent Nr. 927108) vegetabilische Fasern mit Balata, Kautschuk oder Guttapercha in der Weise, daß er die Interstitien bei den Fasern ausfüllt und das Ganze preßt.

Eine dicke Zelluloidlösung verwendet Lake (britisches Patent Nr. 12174/1908); er imprägniert damit wiederholt ein Gewebe, wobei er nach jedesmaligem Imprägnieren das Produkt einer Pressung unterwirft.

Endlich werden nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 222161 (E. A. Guillemin gen. Chapal) (österreichisches Patent Nr. 32034, britisches Patent Nr. 21091/1908) Ersatzmittel für Leder aus Textilfasern und Bindemitteln, wie Dextrin, Balata, Gelatine usw. hergestellt und zwar soll eine erhöhte Geschmeidigkeit und bessere Widerstandsfähigkeit dadurch erzielt werden, daß man diesen Bindemitteln noch Gummilack zusetzt. Um nun die Mischung des Gummilacks mit den Bindemitteln leicht zu erzielen, wird der Gummilack in wässeriger Boraxlösung gelöst.

Ein anderes Verfahren des zuletzt genannten Erfinders besteht darin, im Wasserbade in Toluol gelösten Balatagummi mit Dextrin, Glycerin, Gelatine unter Umständen geringen Mengen Natriumsilikat zu mischen, die zähe Masse mit Ramiefasern zu verkneten, in Plattenform zu trocknen und einem sich immer steigernden Preßdruck in der Wärme auszusetzen (österreichisches Patent Nr. 32034; franz. Patent Nr. 375593, Zusatz Nr. 8289, amerikanisches Patent Nr. 933645).

Weiterhin hat Knoll (D. R.-Patent Nr. 197874, britisches Patent Nr. 26517/1905, schweizerisches Patent Nr. 35102, französisches Patent Nr. 342622, Zusatz Nr. 5468) Kunstleder in der Weise hergestellt, daß er Balata, welche durch Kochen in Wasser vorbereitet und nach dem Auswalzen in dünnen Schichten mit Hilfe eines Lösungsmittels in der Wärme zu einer dickflüssigen Masse hergerichtet war, als Bindemittel zwischen Fließe aus Pflanzenfasern einbrachte und mit diesen zusammen, die letzteren von innen nach außen durchdringend, durch Pressen innig verband. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt zeigt ein völlig lederähnliches Gefüge und besitzt die Geschmeidigkeit und Zähigkeit des natürlichen Leders.

Ein anderes Verfahren Knolls besteht darin, daß man ein Fließ durch eine aus Alkohol, Eisenvitriol (20%), Fibrolin, Fischtran, Ledergerbextrakt, Pottasche und Kampfer hergestellte Imprägnierflüssigkeit führt, durch Preßwalzen ausgepreßt, durch einen Trockenofen leitet, färbt, appretiert und fertigstellt (österreichisches Patent Nr. 13803, amerik. Patent Nr. 750371, britisches Patent Nr. 17585/1903).

Ein sämischlederartiges Imitat erhält man durch dichtes Aufstreuen von feinzerteiltem Kork, Holz oder Leder in Mehl- oder Pulverform auf eine mit einem Klebmittel versehene Unterlage (Fließ, Gewebe, Papier u. dgl.). Diese Verfahren sind der Deutsch-österreichischen Pluviusin-Aktien-Gesellschaft in Wien durch die österreichischen Patente Nr. 35011 und 37710 (britische Patente Nr. 20188/06, 15792/07, 4536/08, französisches Patent Nr. 371400 und Zusatz Nr. 7979, sowie Nr. 397747) geschützt worden.

Nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 111518 ([illegible]) werden Wollfilze einer hochgradigen Verfilzung mit oder ohne Kompression unterzogen, sodann gegerbt und endlich mittels eines nitrierten Oeles (Ricinusöl), einer nitrierten Celluloselösung oder einer Mischung beider wasserdicht gemacht.

Rathgeb und Schultze streben das gewünschte Ziel in der Weise an, daß sie Filz oder verfilzte Gewebe mit einer Mischung von Steinkohlenteer und ungelöschtem Kalk tränken und die Masse nach dem Trocknen mit einer Ammoniumlösung und einem Extrakt in Terpentin, Zucker und Spiritus überziehen (D. R. Patent Nr. 148466). Die letztgenannte Mischung hat den Zweck, auf dem Gewebe eine harte, wasserdichte, glatte und feste äußere Lederfläche zu bilden und das Gewebe geschmeidig und biegsam zu machen. Endlich wird das Gewebe mit einer dauerhaften Lederfarbe angestrichen.

Nach dem Verfahren Reid's werden Fließe oder Tücher, bei denen die (tierischen) Fasern in konzentrierter Weise angeordnet sind, mit Alaun behandelt und hiernach mit Aluminiumacetat behandelt, getrocknet, mit Leinöl entsprechend oder Paraffin [illegible], sodann mit flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzin u. dgl.) getränkt, dann leicht ausgepreßt und sodann mit einer Mischung von Kautschuklösung, der Harzölsubstitution und endlich mit oxydiertem Harzöl behandelt (französisches Patent Nr. 410369). Und zwar wird dieser Imprägnierprozeß solange fortgesetzt, bis das getrocknete Produkt das gewünschte Eigengewicht erreicht.

Im Anschluß an diese mit Hilfe von Textilfasern oder Fließen arbeitenden Verfahren seien nun die Verfahren besprochen, die sich wirklicher Gewebe als Einlage bedienen.

Digitized by Google

So stellte **Jäkel** in einer eigens zu diesem Zweck konstruierten Vorrichtung durch Aufbringen einer Mischung von Leim, Farbe, Glycerin, Leinöl, Seife, Gallapfelsäure und Chromsäure auf einen Unterlagestoff künstliches Leder her (D. R. Patent Nr. 2799).

Vollmer imprägnierte einen guten Filzstoff mit einer wässerigen Lösung eines Gemisches von Leim, Terpentin und Weinessig, bedeckte das imprägnierte Produkt mit Kanevas oder Leinen und preßte es (britisches Patent Nr. 3768/1890). Weiterhin fand ein Gemisch von Petroleum-Naphtarückständen oder dergl. mit Wachs nach Vorschrift des britischen Patentes Nr. 22303/1891 zum Tränken der Gewebe Verwendung (**Reddway**). Leinwand oder ein Wollgewebe wird nach dem Verfahren **Schmiedels** (britisches Patent Nr. 8215/1895) zusammengeleimt und dann mit Wasserfarbe oder Lack angestrichen. Einfach ist zweifellos das Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 1587/1897, das lediglich darin besteht, Gewebe, wie Kanevas, mit einer Tanninlösung in der Siedehitze zu behandeln und sie eventuell mit einem Gemisch von Leinöl, Farbstoff und event. Kopalöl zu überziehen und zu erhitzen (**Bowman**). Linoleumzement dient nach dem Verfahren von **Wirth & Co.** (D. R. Patent Nr. 111654) zum Imprägnieren von Geweben oder Filzen, die alsdann durch Druck verdichtet werden.

Knilling behandelt Gewebe mit löslichen Tannigaten (gewonnen aus Smyrna), trocknet sie und führt sie durch Metallsalzlösungen, wobei sich unlösliche Produkte lederähnlicher Art bilden (britisches Patent Nr. 8042/1899).

Mit Stearinpech, säurefreiem Harz und Gummiersatz imprägnieren **Ruleholt** und **Helbing** (britisches Patent Nr. 14122/1902) Hanf- oder Flachsbänder und versehen diese nach außen mit einer Mischung von Russ, Spiritus, Kautschukin und ev. Schellack.

Sodann versieht **Lake** Gewebe mit einer Paste aus Leim, gemahlenen rohen Kartoffeln und Reismehl und preßt alsdann die Masse (britisches Patent Nr. 27041/1902).

Posener und **Clerke** imprägnieren das Gewebe zunächst mit einer gelatinösen Mischung einer Abkochung von irländischem Moos, Schlemmkreide und Ocker und sodann mit einer leinölhaltigen Mischung (österreichisches Patent Nr. 7561).

Um Wirkwaren lederähnlich zu machen, geht **Müller** (österreichisches Patent Nr. 20896) in der Weise vor, daß er die in bekannter Weise vorbearbeitete baumwollene Wirkware auf ihrem Rücken mit scharf gewebter Wirkware beklebt. Zwecks Herstellung doppelseitiger Lederimitationen klebt er zwischen zwei Stofflagen den Wirkwaren die scharf gestreckte Wirkware.

Mörch bettet in eine Masse aus Leinöl, Terpentin, Leim, Kasein und Wachs oder Leinöl, Kolophonium, Terpentin, Wachs, Glyzerin, Leim, Kasein, Borax, Kaliumbichromat Filze aus Pflanzenfasern und Wolle ein (österreichisches Patent Nr. 721, amerikan. Patent Nr. 647979, britisches Patent Nr. 4235/1899).

Zwecks Herstellung von künstlichem Leder versieht **Woldan** (amerikanisches Patent Nr. 656869) ein Gewebe oder eine andere dehnbare Grundsubstanz mit einem wasserdichten Klebstoff auf beiden Seiten und gibt auf letzteren dünne Lagen von Schleiflederstaub.

Connolly und **Springborn** tränken Kanevas oder dgl. mit einer heißen Lösung von Asphalt, Schwefel, Harz, Paraffin und Kampfer (britisches Patent Nr. 19356/1897).

Wasserdichten Lederersatz stellt **Caztin** (D. R.-Patent Nr. 166596) durch Behandeln des Stoffes mit einem Teige, der das Mehl der Kerne der Johannisbrotbäume, nitrierte Baumwolle in entsprechenden Lösungsmitteln (Aether, Alkohol) enthält, und Trocknen des imprägnierten Gewebes.

Ebenfalls Nitrocelluloselösung (Pyroxylin) verwendet **Mentz**, der damit zunächst das Gewebe tränkt und dann noch ein Gemisch eines trocknenden Oeles mit einem Farbstoff aufträgt (britisches Patent Nr. 18499/1906). Zur Herstellung von dem natürlichen Leder täuschend ähnlichen Produkten empfiehlt **Zandat** (D. R.-Patent Nr. 201228) eine aus wässeriger Agar-Agarlösung, Ölsäure (oder Salicylsäure), Glyzerin und japanischem Wachs oder Stearin oder Ceresin erhältliche Mischung.

Weiterhin stellen die **Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach** Kunstleder in der Weise her, daß man eine Unterlage aus Geweben, bezw. einen zusammengebundenen Stoff aus kardierten Fasern unter mehr oder minder starkem Druck und Wärme mit einer Masse imprägniert, die im wesentlichen aus Ledermehl, Oelen und Harzen besteht und durch Eindicken wässeriger oder alkoholischer Emulsionen entstanden ist (D. R.-Patent Nr. 207385).

Auch im Innern lederartige Beschaffenheit aufweisendes Kunstleder will **Gevaert Noett** in der Weise herstellen, daß er auf den Oberflächen wollig oder filzähnlich gemachte Gewebe mit einer Lösung von Zellulose-Xanthogenat im Vakuum imprägniert, mit Dampf behandelt und hierauf mit Lösungen von Kautschuk und Guttapercha oder einer Mischung beider im Vakuum tränkt und im letzteren Fall noch Dammarharz oder Asphalt ansetzt (D. R.-Patent Nr. 127422, amerikanisches Patent Nr. 719787, britisches Patent Nr. 17253/1900).

Später (britisches Patent Nr. 8381/1907, amerikanisches Patent Nr. 873582) behandelte der zuletzt genannte Erfinder die oberflächlich verfilzten Gewebe mit einer ammoniakalischen Viskose- und Eiweißlösung, worauf er im Vakuum das Ammoniak verjagte und das durch das Tannin Eiweiß zur Ausfällung brachte.

Connal gewinnt Lederimitationen durch Aufeinanderlegen mehrerer Gewebeschichten und Zusammenkleben der letzteren mit Hilfe eines Gemisches von Zucker oder Stärke, französischem Leim und Kautschuk (französisches Patent Nr. 387202, schweiz. Patent Nr. 41573).

(Schluß folgt.)

Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Induſtrie der Kunſtharze.

Von Professor Max Bottler in Würzburg

(Fortsetzung.)

1. **Gruppe: Gehärtete Harze, Harzpräparate und deren Verwendung.** Behufs Herstellung der früher erwähnten gehärteten Harze (künstlichen Hartharze) schmilzt man am einfachsten Kolophonium mit entsprechenden Mengen anorganischer Verbindungen, mithin den Oxyden des Kalziums, Magnesiums, Zinks usw. zusammen. Es entstehen beim Zusammenschmelzen von Harz (Kolophonium) mit Aetzkalk bez. Kalziumhydroxyd, Bittererde (Magnesia), Zinkoxyd usw. die entsprechenden harzsauren Salze, wie harzsaures Kalzium, Magnesium, Zink usw., da die Harzsäure des Harzes ganz oder teilweise durch Kalzium, Zink usw. gebunden wird.

Das durch Zusammenschmelzen von Kolophonium

Digitized by Google

und reinem Aetzkalk bezw. pulverförmigem reinem gelöschtem Kalk erzielte Produkt, Harzkalk genannt, besitzt einen höheren Schmelzpunkt wie gewöhnliches Kolophonium. Nach ähnlichen Methoden erhält man aus Kolophonium und Zinkoxyd (bezw. Manganoxyd) Harzzink (bezw. Harzmangan) usw., welche auch höhere Erweichungsgrade aufweisen. Andere Verfahren zum **Härten von Harzen** beruhen darauf, daß man dieselben (Kolophonium, Weichharze) mit Sauerstoff oder Luft behandelt. Es wird z. B. Luft durch ein Gemenge des geschmolzenen Harzes — mit oder ohne trocknende Oele und mit oder ohne Salze, Oxyde oder Platinmohr oder andere trocknende oder oxydierende Mittel — hindurchgeleitet, oder man leitet über gepulvertes Harz (Kolophonium) bei allmählich steigender, aber jedenfalls unter dem jeweiligen Schmelzpunkte des Harzes liegender Temperatur so lange Luft, bis der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich steigt. Anstatt die festen Harze zu pulverisieren, kann man dieselben auch auf andere Weise, wie z. B. durch Peitschen des geschmolzenen Harzes oder durch Zerstäuben mittels eines Luftstromes, in die erforderliche feine Verteilung überführen. Das nach letzteren Methoden „gehärtete Harz" soll als **Kopal-** bezw. **Bernsteinersatz** dienen; um es für die Lösung in Terpentinöl und fetten Oelen geeignet zu machen, muß es ebenso wie Kopal oder Bernstein vorher einem Schmelzprozeß unterworfen werden. Mit dem Namen „Härten" werden alle die Verfahren belegt, welche dazu dienen, Weichharzen einen höheren Erweichungsgrad bezw. Schmelzpunkt zu verleihen; die erzielten Harzprodukte heißt man „gehärtete Harze". Andere Harze — außer Kolophonium — werden verhältnismäßig selten „gehärtet". Mitunter wendet man das Verfahren aber bei Dammar und hin und wieder auch bei Kopalen (Kauri, Manila, Hymenaea-Kopal) an. Bei säurereichen Kopalen handelt es sich bei dem sogenannten „Härten" um eine „Entsäuerung" dieser Harze. Es wurde festgestellt, daß in Verbindung mit trocknendem Oel und namentlich mit Holzöl die dem Harzkalk noch eigene Klebrigkeit mehr oder minder verschwindet, und man verwendet deshalb **gegenwärtig** dieses Produkt (Hartharz) zur Bereitung von Oellacken. Die Herstellung von Oellacken, welche einen gewissen Verkaufspreis nicht überschreiten dürfen (Fußbodenlacke, Möbellacke), gestaltet sich jetzt sehr einfach, da man die Harzkalke bei verhältnismäßig niederen Temperaturen schmelzen und dann das trocknende Oel (Holzöl, Leinöl) beifügen bezw. auch beide Materialien (Harzkalk und Oel) zusammen schmelzen und schließlich das Verdünnungsmittel zugeben kann. Es dürfte noch zu bemerken sein, daß den fertigen Lacken stets Sikkativ beigemischt werden muß. Im Handel kommen **gegenwärtig** Hartharzpräparate, welche hierher zu zählen sind, unter verschiedenen Namen vor. Erwähnenswert sind die Elektronor-Kopale und Bernstein-Elektronore[1]. Die billigeren Elektronor-Kopalsorten enthalten nur wenig Trockenstoffe und sind daher dauerhaft. Sie liefern mit Leinöl, Standöl oder präpariertem Holzöl erwärmt, nach genügender Verdünnung mit Terpentinöl rasch trocknende, besonders für Innendekoration geeignete Lacke. Mit den Bernstein-Elektronoren lassen sich auch widerstandsfähige, schnell trocknende, vollständig neutrale und dabei billige Fußbodenfarb- und Glanzlacke herstellen. Die sogenannten **Holzöl-Elektronore** können mit rohem Holzöl und Standöl in ähnlicher Weise verarbeitet werden; man erhitzt aber dabei auf 300° C. Die erzielten billigen Lacke eignen sich für Möbel- und Dekorationszwecke. Unter obigen Benennungen kommen aber auch Kompositionen von Ester-Präparaten und geschmolzenem Kopal (sogenannte Halbfabrikate) sowie reine **Schmelzprodukte** echter fossiler Harze (Bernstein-Elektronore Nr. 1 bis 5[1]) vor. Letztere verarbeitet man mit dickgekochtem Leinöl, verdünnt mit Terpentinöl und setzt noch Sikkativ zu; die so erzielten Lacke sind sehr elastisch und besitzen hohen Glanz. Die besseren Sorten der Elektronor-Kopale und Bernstein-Elektronore (Kompositionen) eignen sich zur Herstellung sehr guter Lacke; man verarbeitet erstere mit präpariertem Holzöl und dickgekochtem Leinöl, zur Verdünnung wird Terpentinöl benützt. In ähnlicher Weise werden auch die Bernstein-Elektronore verarbeitet. Die mit diesen besseren Elektronor-Kopalen erzielten Lackprodukte dienen besonders als Außen- und Schleif-Lacke; die mit Bernstein-Elektronoren hergestellten finden als hochglänzende, rasch und hart trocknende Fußbodenlacke Verwendung.

2. Gruppe. Harzsäureester (Lackester, Esterharze) und deren Verwendung.

Nach der Fabrikationsweise sind die bereits früher erwähnten Harzsäureester oder Lackester ganz andere Produkte wie die gehärteten Harze.

Die Harzsäure-Ester werden im allgemeinen nach dem bekannten Verfahren von Dr. E. Schaal in Feuerbach bei Stuttgart — hauptsächlich unter Verwendung von Kolophonium — hergestellt.

Dr. **E. Schaal** fand, daß sich die Harzsäuren in energischster Weise sowohl mit niedrigen, wie höheren Alkoholen, ferner mit Kohlehydraten, Phenolen, Naphtholen und ähnlichen hydroxylhaltigen Abkömmlingen unter Wasserabspaltung zu ätherartigen Verbindungen oder echten Harzsäureestern kombinieren lassen. Zur Ueberführung in Harzsäureester eignen sich sowohl fertig vorgebildete Harzsäuren, wie auch künstlich erzeugte Säuren, welche man zunächst von den weicheren Anteilen befreit hat. **Gegenwärtig** werden in den Fabriken[2]), welche sich mit der Herstellung von Präparaten für die Lackfabrikation befassen, vielfach Glycerinester, Metallester u. dgl. erzeugt. Wie schon erwähnt wurde, kommen diese Ester unter verschiedenen Namen, wie Lackester, Ester-Elektronore, Esterharze usw. im Handel vor; man bezeichnet sie auch kurzweg als „Ester". Erwähnenswert erscheint von den hierher zu rechnenden Präparaten auch „Ambrol bezw. Ambrolgummi" (E. **Schaal**). Auf die Arbeitsweise für die Erzeugung der Ester kann hier nicht näher eingegangen werden.

Daß die aus Harzsäureestern und ähnlichen Präparaten erzeugten Oellacke und Spirituslacke den unter Verwendung natürlicher Harze (Kauri, spirituslöslichen Kopale) hergestellten Lacken ebenbürtig und in mancher Beziehung sogar überlegen sind, dürfte sich am besten aus Vergleichen ergeben, welche zwischen diesen Lacken angestellt wurden. Wenn man Oellacke[3]) aus Harzsäureestern vergleicht mit Oellacken aus Kauri, so haben beide gemeinsam die Fähigkeit, dauerhafte Außenlacke zu liefern. Das Naturprodukt unterscheidet sich von dem Ersatzstoff zu seinem Vorteil durch größere Härte der Lackoberfläche; es unterscheidet sich zu seinem Nachteil durch mehr oder weniger saure Reaktion, so daß der Ersatzstoff, welcher neutral ist, bei der Herstellung von Emaillefarben und anderen Lackfarben dem Naturprodukt überlegen und außerdem heller ist. Auch unter Wasser halten sich Oellacke aus Estern besser als Oellacke aus Kopal; das Ersatzprodukt ersetzt den geschmolzenen Kopal. Vergleicht man Spirituslacke aus Ambrol[4]) mit

---

[1] Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.

[1] Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.

[2] Dr. W. Lippert (Firma Franz Albert Lippert), Lackfabrik Halle a. S.;
Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg;
Dr. E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart;
Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Produkte, Leipzig-Reudnitz und andere.

[3] E. Schaal und L. E. Andés, Surrogate in der Lackfabrikation, 1908.

[4] Dr. E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart.

Spirituslacke aus spirituslöslichem Kopal, so haben Naturprodukt und Ersatzstoff die erste Reaktion miteinander gemeinsam; der Ersatzstoff ist aber dem Naturprodukt dadurch überlegen, daß konzentrierte Lösungen in Spiritus möglich sind und daß Ambrollack mit beliebig großen Mengen von Spiritus ohne Nachteil ohne Ausscheidung gemischt werden kann. Auch lassen sich Spiritus-Ambrollacke besser streichen als Spirituskopallack, Ambrol-Spirituslack ist etwas dunkler. In Bezug auf die Fabrikation von Esterlacken wurden in neuerer Zeit auch wesentliche Fortschritte gemacht. Als Beweis möge ein Versuch dienen, welchen G. Roth in Wandsbek-Hamburg mit einem Lack anstellte, den er mittels eines von ihm erzeugten Kopalesters hergestellt hatte. Man brachte ein mit dem Esterlack (Lokomotivlack) gestrichenes verzinktes Blech (Weißblech) in ein Mineralöl- bezw. Schmierölbad von ca. 180° C, hielt diese Temperatur 20 Stunden lang bei, nahm das Blech aus dem Bade und beseitigte das Mineralöl. Es ergab sich, daß der Lackanstrich infolge dieser Prozedur ganz intakt geblieben war, d. h. seinen Hochglanz und seine Härte völlig beibehalten hatte; auch gegenüber chemischen Reagentien (Säuren, Laugen) erwies sich dieser Esterlack widerstandsfähig. Gegenwärtig verwendet man die besseren Sorten der Esterharze besonders zur Fabrikation von Außenlacken aller Art, da sie allen Witterungseinflüssen außerordentlich lange Zeit zu widerstehen vermögen. Die schon früher erwähnten Harzkalk- bezw. Hartharzlacke eignen sich für Innenräume; sie liefern harte und glänzende Lacküberzüge, welche aber gegen Nässe nicht widerstandsfähig sind. In allen den Fällen, in welchen es sich um die Herstellung von dauerhaften Wandanstrichen, (wie z. B. in Badezimmern, Brauereien, Molkereien etc.) handelt, werden Esterlacke — statt der Harzkalklacke — benützt.

Die Oellacke, welche man unter Verwendung von Harzkalk, Harzzink u. dgl. oder mittels Ambrol, Esterharzen, billigeren Sorten von Elektronkopalen und Bernstein-Elektronen herstellt, dürfen nicht als „Kopallacke bezw. Bernsteinlacke“ bezeichnet werden; man benennt sie im Handel meist nach dem Verwendungszweck, wie Möbellack, Dekorationslack, Fußbodenlack usw. „Kopallack“ darf kein anderes Harz als Kopal, „Bernsteinlack“ nur Bernstein enthalten.

3. Gruppe. Eigentliche Kunstharze und deren Verwendung.

Die 3. Gruppe der auf künstlichem Wege erzeugten Harzprodukte bilden die eigentlichen Kunstharze. Es gehören hierher viele Präparate, welche als Ersatzmittel für natürliche Harze und auch zu anderen technischen Zwecken dienen sollen.

Schon seit langem werden harzartige Körper dargestellt, indem man gewisse nach eigenen Methoden hergestellte Phenolalkohole kondensiert. Bei der Ausführung der hierher zu zählenden Verfahren werden u. a. auch verschiedene organische Säuren als Kondensationsmittel in Formaldehydlösung unter Verwendung der verschiedensten Produkte benützt. L. Blumer verwendet z. B. Weinstein, Formaldehydlösung und Karbolsäure (Phenol) bezw. Formaldehyd, Alpha-Naphthol und Weinsäure zur Herstellung von Harzprodukten. Laut der betreffenden Patente handelt es sich um die Herstellung von Kondensationsprodukten von Phenolalkoholen als Ersatz für natürliche Harze[1]) sogenannte „synthetische Harze“[2]) u. dgl. Die erzielten Produkte sind hart, durchsichtig, zuweilen etwas blasig und rötlich gefärbt; in technischer und physikalischer Hinsicht gleichen sie einigermaßen den natürlichen Harzen. Diese Kondensationsprodukte werden als Ersatz für Kopal, Dammar usw., sowie auch für Schellack empfohlen. Einen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie dieser eigentlichen Kunstharze läßt sich am besten durch die von L. H. Baekeland[1]) gewählte Einteilung derselben gewinnen. L. H. Baekeland machte darauf aufmerksam, daß die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd je nach den Bedingungen und Mengenverhältnissen zwei ganz verschiedene Klassen von harzartigen Körpern geben kann. Die erste Klasse schließt Produkte wie sie Blumer, De Laire, Thurlow usw. erhielten, ein; diese Produkte sind in Alkohol, Azeton und ähnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien löslich. Durch Erhitzen schmelzen sie, beim Abkühlen erhärten sie wieder; das Schmelzen und Abkühlen kann man beliebig oft wiederholen, aber durch weiteres Erhitzen werden sie nicht in Produkte der zweiten Klasse übergeführt. Sie sind allgemein als „Schellackersatzmittel“ bekannt, da sie gewisse physikalische Eigenschaften des Schellacks besitzen. L. H. Baekeland machte auch Versuche mit reinem kristallisiertem Phenol des Handels und 40%igen Formaldehyd (Handelsprodukt); er erhielt Produkte, welche denen dieser Klasse ähnelten. In neuester Zeit stellte L. H. Baekeland lösliche, schmelzbare, harzartige Kondensationsprodukte in der Weise her, daß er Formaldehyd mit Phenol in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels erhitzte. Der Erfinder hat diesen neuen Harzen den Namen „Novolak“[2]) gegeben. Man darf annehmen, daß diese neuen harzartigen Produkte bald technische Verwertung finden werden. Erwähnenswert erscheint ein in neuerer Zeit erzeugtes harzartiges Kondensationsprodukt aus ortho-Kresol und Formaldehyd[3]); man läßt bei der Darstellung Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltende Stoffe auf ortho-Kresol in Gegenwart von Säuren einwirken. Dieses Präparat, welches unter dem Namen „Metakalin S“ im Handel vorkommt, ist ein weingelb bis hellbraun gefärbtes Harz, das bei 110—112° schmilzt; es ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Azeton, Aether, Schwefelkohlenstoff, Azetylentetrachlorid usw., schwer löslich in Benzin und unlöslich in Terpentinöl und fetten Oelen. Mit diesem Produkt läßt sich, wie mit natürlichem Schellack angewandt, sowohl beim Lackieren, wie Polieren auf Holz, Eisen usw. ein rasch trocknender, hervorragend leuchtender Ueberzug herstellen. Auch Kondensationsprodukte aus Naphthalin und Formaldehyd[4]) (bei Gegenwart von Säure), welche in ihren Eigenschaften sehr an natürliche Harze erinnern, wurden in neuerer Zeit erzeugt; sie sollen zur Darstellung von Strich- und Siegellacken, Imprägniermitteln usw., sowie von Firnissen, vielseitige Verwendung finden können.

Von den vielen früher aufgefundenen Verfahren zur Herstellung von Harzprodukten sollen hier noch einige der bekannteren vorgeführt werden. Georg Ortleft[5]) stellt harzartige Körper — geeignet zur Erzeugung von Lacken etc. — dar, indem er Terpentinöl mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak neutralisiert und nach Trennen von Ammoniumsulfat mit Ammoniak erhitzt. Nach Goldschmidt[6]) soll sich durch zweistündiges Erhitzen und Oxydation eines Gemenges von Formaldehyd, Salzsäure und Methyldiphenylamin ein Ersatzmittel für Kopalharz erzeugen lassen.

---

[1]) D. R. P. Nr. 189262 (Fabrique de Produits de Chimie organique de Laire in Paris).

[2]) L. Blumer in Zwickau.

[1]) Chem. Ztg. 1909 Nr. 96.

[2]) Chem. Ztg. 1909 Nr. 96.

[3]) D. R. P. 201261 v. 16. IV. 1907 ab und Franz. Patent Nr. 384425 f. d. Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. Elberfeld.

[4]) D. R. P. 207743 v. 24. IV. 1907 d. Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

[5]) Pat. Nr. 101011 Kl. 120. Zeitschr. f. angew. Chemie 1906 H. 6, p. 259.

[6]) Chem. Ztg. 1905, Nr. 6, p. 33.

Digitized by Google

Ein Patent für ein Verfahren zur Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden erhielten Les Produits Chimiques de Croissy Ltd, Paris. Dem erzielten, harzartigen, harten und glänzenden Produkt fügen die Erfinder vor dem Gießen in Formen noch Wachsarten oder Kampfer bei. Das Präparat soll als Schellackersatz dienen. Von anderen Kunstharzen (Formaldehydharzen), die als Ersatzmittel für natürlichen Schellack empfohlen werden, sind noch „Laccein und Schellackose" hervorzuheben. Letzteres stellt ein gelbgrauweißes Pulver dar, welches in Weingeist (90—95 Teile) größtenteils zu einer gelblichen, aber trüben, jedoch sich ziemlich rasch klärenden Flüssigkeit löslich ist; auch in Azeton, Amylalkohol und Aetzammoniak löst sich dieses Präparat. Die Lösungen des Schellackose sind völlig neutral, sie oxydieren z. B. Gold- und Kupferbronzen nicht; man soll sie vorteilhaft als Bronzetinkturen und Metallacke benützen können. Wie schon früher teilweise erwähnt wurde, eignen sich zur Herstellung von Kunstharzen (Formaldehydharzen) das Phenol und einige seiner Derivate, sowie auch das Alpha-Naphthol; diese Körper liefern mit Formaldehyd bei Anwesenheit einer Säure ein Kondensationsprodukt, welches dem Harze hinsichtlich seines Aussehens, Verhaltens und seiner Eigenschaften sehr nahe kommt. Das Kunstharz besitzt aber einen penetranten Geruch, zu dessen Verdeckung ein passender Riechstoff zugesetzt werden muß, auch behält das Kunstharz die große Reaktionsfähigkeit der Rohstoffe bei. Obwohl die Kunstharze im allgemeinen den Anforderungen entsprechen, so hat man doch damit zu rechnen, daß die weingeistige Lösung derselben einen starken Geruch verbreitet, auch beim Schmelzen tritt letzterer auf. Ferner sind die Unlöslichkeit in Terpentinöl, die Trübung bei Kolophoniumzusatz, die Giftigkeit des Phenols und noch andere Umstände zu berücksichtigen. Einen vollkommenen Ersatz für Schellack hat man noch nicht gefunden. Das oben erwähnte Ersatzmittel für Schellack, benannt Metakalin S (Friedr. Bayer, Elberfeld), unterscheidet sich vorteilhaft dadurch von ähnlichen Produkten, daß die mit seiner Lösung angestrichenen Gegenstände (z. B. Möbel) keinen unangenehmen Geruch aufweisen.

(Schluß folgt.)

Die Guttapercha, ihre Gewinnung und Verwendung in der Seekabelfabrikation.

Mit 8 Abbildungen. (Schluß.)

Von Ober-Postpraktikant H. Thurn, Coblenz.

Die Abbildungen 5 bis 8 zeigen das Kochen und Kneten sowie das Walzen der Guttapercha. Nach Besichtigung der Guttapercha wird diese durch den Abnehmer einer chemischen Analyse unterworfen; nach sorgfältiger Prüfung wird die Ware in geeignete Kisten verpackt und letztere mittels Schablonen mit Nummern und Bestimmungsort versehen. Die verpackten Kisten werden alsdann auf der chinesischen Hebelwage, die auf englische Pfunde geeicht ist, gewogen und die Gewichte von dem Abnehmer kontrolliert; die Wage arbeitet verhältnismäßig genau. Nach dem Verwiegen werden die Kisten in einen Leichter geladen und an Bord des Dampfers, der sie nach Europa bringt, geschleppt.

Die rohe Guttapercha, die auch oft ohne die vorher beschriebene Reinigungsprozedur auf den europäischen Markt gebracht wird, hat gewöhnlich die Form von Blöcken, mit Ausnahmen Rollen, Flaschen usw.; zuweilen zeigen die Eingeborenen beim Formen eine gewisse Kunstfertigkeit, indem sie der Guttapercha die Gestalt von Vögeln, Krokodilen und anderen Tieren geben. Manche Guttaperchaklumpen enthalten absichtlich zur Gewichtsvermehrung beigemengte Verfälschungen in Form von Steinen, Eisen- oder Zinnstücken usw. Diese Verfälschungen werden mit Hilfe von Röntgenstrahlen ermittelt und so die Reinigungsmaschinen vor Zerstörung bewahrt. Noch schlimmer ist die Vermischung der Guttaperchamasse mit Harz oder ähnlichem weichen Material, da diese sich innig mit der Guttapercha verbinden und den ganzen Klumpen wertlos machen.

Es ist unmöglich, bei den Import-Kaufleuten eine Sorte von ganz bestimmter Herkunft zu kaufen; man muß die Partien so nehmen, wie sie die Händler von Singapore oder Macassar zusammensetzen. Die mit Chiffern bezeichneten Stücke kennzeichnen lediglich die mechanischen Eigenschaften des Materials, so daß man, wie Firma Clouth in seiner Arbeit hervorhebt, bei jeder neuen Sendung oft recht unangenehme Ueberraschungen erlebt. Dieser Umstand ist natürlich für die Fabrikation der Isolierhülle für Seekabel von größter Wichtigkeit. Wie die verschiedenen Guttaperchasorten in dem richtigen Verhältnis einander zu mischen sind, ist Geheimnis der Kabelfabriken. Tatsache ist jedenfalls, daß das Isoliervermögen mit dem größeren oder geringeren Inhalt an reiner Gutta nichts zu tun hat.

Bei dem umständlichen Reinigungsprozeß verliert die Guttapercha etwa 30—60% an Gewicht; sie bildet eine rotbraune, zuweilen dunklere Masse, ist geschmacklos und hat namentlich beim Erwärmen einen spezifischen Geruch. Sie besitzt etwa das spezifische Gewicht des Wassers, ist undurchsichtig, zäh, wenig elastisch und dehnbar, in Wasser unlöslich und unempfindlich gegen schwache Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure. Von konzentrierter Salpetersäure wird sie mit der Zeit, von konzentrierter Schwefel-, Salz- und Essigsäure, Ammoniak und Alkohol nur wenig angegriffen. Bei 45° wird die Guttapercha teigig, bleibt aber zäh, bei 62—65° wird sie weich und geschmeidig, so daß man sie in Formen pressen kann. Bei 100° wird sie klebrig und schmilzt bei 150° unter teilweiser Zersetzung. Die im Handel vorkommende Guttapercha enthält, je nach der Qualität, einen größeren oder geringeren Prozentsatz an reiner Gutta, ferner Harz, Unreinigkeiten und Wasser. Die Prozentsätze der im Handel vorkommenden Guttapercha sowohl als auch der gereinigten Guttapercha sind zu verschieden, als daß man sich auf bestimmte Sätze festlegen könnte; es hängt dies sehr von den verschiedenen Sorten ab. Der Handelswert der rohen Guttapercha hängt nicht allein von der Reinheit des Materials, sondern auch davon ab, in welchem Verhältnis die beiden Hauptbestandteile Gutta und Harz zueinander stehen. Die beste Sorte Guttapercha kommt von der Halbinsel Malakka und ist im Handel unter dem Namen Pahang bekannt; sie kostet heute 20—25 Mk. pro kg, während der Preis im Jahre 1898 8—15 Mk. betrug.

Was die heutige Preislage für Guttapercha anbetrifft, so ist es äußerst schwierig, wenn nicht ganz unmöglich, hierüber bestimmte Angaben machen zu können, namentlich soweit Seekabel-Guttapercha in Betracht kommt, da für letztere, sobald größere Nachfrage eintritt, die Preise oft bis ins Unermeßliche steigen können. Augenblicklich

Digitized by Google

Abb. 3. Kochen und Kneten der Guttapercha

ist die Lage so, daß einzelne Sorten bis zu 50% und mehr gegenüber den vor etwa 6 Monaten bezahlten Preisen gestiegen sind.

Der Markt für die in Niederländisch Indien erzeugte Guttapercha liegt nicht im Produktionsgebiete selbst, sondern in Singapore. Ihren zahlenmäßigen Ausdruck findet diese Tatsache in den folgenden Ziffern der Ausfuhr für 1899, welche deren Verteilung nach Ursprung und Bestimmung zeigen. Es wurden ausgeführt:

Von	Nach Singapore	Penang	Holland	England	Deutschland	Frankreich	Belgien	[illegible]	Zusammen
	Menge in kg								
Borneo	5 730 200	—	—	32 400	—	—	—	—	5 764 1[illegible]
Sumatra	1 363 347	146 370	26 269	—	8 377	—	—	80	1 420 001
zusammen	[illegible]	[illegible]	26 269	32 400	8 377	—	—	80	7 182 700
Java und [illegible]	20 179	—	18 408	—	6 884	1 884	300	—	20 289
Gesamtmenge der Ausfuhr	[illegible]	145 800	54 797	32 400	20 261	8 404	300	80	7 164 040

Die Hauptmärkte für Guttapercha in Europa sind Liverpool, London, Marseille, Rotterdam und Hamburg. Insgesamt betrug die Ausfuhr in den Jahren 1885—1896 42 Mill. kg im Werte von rund 100 Mill. Mark, von denen ⅔ nach London und Liverpool, der Rest auf die Märkte von Hamburg, Rotterdam und Marseille wanderten. Im Jahre 1909 betrug die Ausfuhr von Guttapercha aus Singapore nach Europa und den Vereinigten Staaten rund 2300 tons und von Januar bis Ende Oktober 1910 bereits 3550 tons. Hierbei handelt es sich jedoch nicht allein um Guttapercha für die Seekabelfabrikation, sondern überhaupt um alle Sorten von Guttapercha, die zu den verschiedensten sonstigen Zwecken verwendet werden.

Guttapercha ist ein schlechter Wärmeleiter und ein noch schlechterer Leiter der Elektrizität. Ihrem Widerstande gegen den elektrischen Strom (auch im Wasser und in der Erde) kommt kein anderes plastisches Material auch nur annähernd gleich, weshalb sie als der beste bekannte Isolator (Nichtleiter) angesehen werden darf. Es ist bis heute noch nicht gelungen, den Zusammenhang zwischen Elektrisierungszeit, Temperatur und Widerstand der Guttapercha in befriedigender Weise durch eine mathematische Formel darzustellen. Auch infolge des Einflusses des Druckes, den die Meerestiefe auf die Guttapercha ausübt, vermehrt sich ihr Isolationswiderstand, weil sie dadurch an Dichtigkeit zunimmt. Die Guttapercha ist somit ein ausgezeichnetes Mittel zur Isolierung der Kupferader der Seekabel.

Die Elektrotechnik versteht unter Kabeln zur Uebertragung des elektrischen Stromes Kupferleiter, die mit Isolierstoff aus Guttapercha, auch aus Gummi, getränkter vegetabilischer oder animalischer Faser[1], oder aus Papier überzogen und außerdem mit einer gemeinschaftlichen Schutzhülle aus Hanf oder andern Faserstoffen in Verbindung mit Metall (Bleimantel, Eisenband, Drahtbewehrung) versehen sind. Dieser Metallüberzug wird meist noch mit geteertem Band oder Garn von Hanf, Jute usw. umwickelt. In Bezug auf die Verwendung der Kabel unterscheidet man zwischen Schwachstromkabeln und Starkstromkabeln (für Telegraphie, Telephonie und Signalwesen) und Starkstromkabeln für elektrische Beleuchtung, Kraftübertragung usw. Seekabel erhalten in den meisten Fällen Guttaperchaisolierung, Flußkabel meistens Faserstoff- und Papierkabel würden bei einer etwaigen Beschädigung im Wasser auf weite Strecken oder ganz unbrauchbar werden.

Die Kupferlitzen werden in der Aderfabrik mit der Guttaperchaisolation versehen und zwar wird der Guttaperchaüberzug ohne Naht auf die Litze mittels Guttaperchapresse hergestellt. Um das Zurückbleiben von Luftblasen bei der Umpressung der nahtlosen Guttaperchahülle um die Kupferlitzen zu verhüten — Luftblasen würden bei dem in großen Wassertiefen herrschenden hohen Druck nach kurzer Zeit platzen und die isolierende Schicht des Kabels beschädigen — trennen einige Firmen die einzelnen Guttaperchaschichten durch Chatterton compound[2] voneinander, wodurch die Guttaperchaschichten fest aufeinander geklebt werden. Da sich Luftblasen auf elektrischem Wege nicht nachweisen lassen, so werden die Verhältnisse in den untern Meerestiefen dadurch nachgeahmt, daß die fertigen Adern in einer besonderen Druckanlage einem hydraulischen Druck bis zu 700 atm ausgesetzt werden, der dem Wasserdruck der Tiefe, in die das Kabel eingebettet werden soll, entspricht. In besonderen Prüftanks werden die Adern in manchen Fällen einer Wasser von 24° C auf ihre elektrischen Eigen

---

[1] Wesentlich billiger als Guttapercha ist die Faserstoffisolierung, bestehend aus Jutehanf, der gut getrocknet und mit einer Harzmischung heiß getränkt wird. Mit dieser Isolierung werden die meisten Landkabel versehen; sie ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und bedarf daher eines schützenden Bleimantels.

[2] Eine Mischung von 3 Teilen Guttapercha, 1 Teil Holzteer und 1 Teil Harz.

Abb. 4. Walzen der Guttapercha [illegible]

Das Bild zeigt die [illegible] von der Vorderseite, wo die [illegible] Guttapercha in dünner Lage [illegible] und durch [illegible] nach Art [illegible] [illegible] zusammen gelegt wird

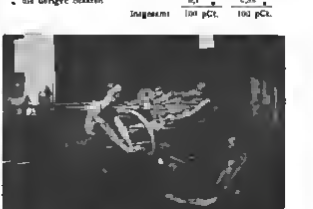


Abb. 1. Walzen der Guttapercha (A).

Das Bild zeigt die [illegible] von der Rückseite, [illegible]

schatten hin untersucht, man sendet durch die Adern eine halbe Stunde lang einen Wechselstrom von 5000 Volt, der an den Stellen, wo etwaige Luftblasen geplatzt sind, oder sich noch kleine Fremdkörper, Staubkörnchen usw. befinden, die Isolation durchbrennt und so die Fehlerstelle sichtbar macht. Ueber die Zweckmäßigkeit einer derartigen Hochspannungsprüfung der Adern sind die Meinungen geteilt. — Was das Gewicht der bei der Seekabelfabrikation benötigten Guttapercha anbelangt, so sei bemerkt, daß bei unsern deutsch-atlantischen Kabeln auf der Teilstrecke Fayal-Coney Island auf 1 km 147 kg Kupfer und 83,3 kg Guttapercha entfallen.

Das eben beschriebene Verfahren zur Gewinnung roher Guttapercha aus dem Milchsaft der Bäume hat die Bestände bedenklich gelichtet, so daß ein bereits im Jahre 1888 gemachter Vorschlag, die in den Blättern der Bäume enthaltene Guttapercha auf chemischem Wege auszuziehen und zu verwerten, großen Anklang fand. Diese sogenannte „grüne Guttapercha“ hat bis jetzt in der Seekabelfabrikation noch keine Verwendung gefunden, da über die Lebensdauer dieser Guttapercha noch wenig Zuverlässiges bekannt ist. — Einen ähnlichen Mißerfolg mußte die künstlich hergestellte „Gutta Gentzsch“ erleben, mit der die Reichstelegraphenverwaltung durch die **A.-G. Felten & Guilleaume** in den Jahren 1902 und 1903 mehrere kleinere Kabel isolieren ließ, deren Preis um etwa 35 % hinter dem für gewöhnliche Guttaperchakabel gezahlten Preise zurückblieb. Diese **künstliche Guttapercha** bestand aus einer Mischung von reinem Gummi und einer Sorte Palmwachs, deren Schmelzpunkt mit dem des Gummi übereinstimmte, so daß eine Trennung beider Rohstoffe auch bei der Erwärmung der Masse nicht stattfand. Wie Professor Dr. **Weber**-Zürich feststellte, waren die elektrischen Eigenschaften der **Gentzschen** Isolierung recht günstige und annähernd gleich denen der natürlichen Guttapercha, jedoch wurde das Material nach einiger Zeit und zwar unter Wasser brüchig, so daß von einer weiteren Verwendung dieser Masse in der Seekabelindustrie Abstand genommen werden mußte.

Die Frage des deutschen Seekabelwesens, die um so mehr von allgemeinem Interesse sein dürfte, als sich gerade in den letzten Jahren das Verständnis von weiten Kreisen des deutschen Volkes für die Entwicklung der deutschen Seemacht merklich gehoben hat, ist von mir ausführlich in meiner unter „Literatur“ angeführten Arbeit behandelt worden, wo ich insbesondere auch den handelswirtschaftlichen und verkehrspolitischen Wert eigener Seekabel geschildert habe. Ein ausgedehntes Seekabelnetz ist heute nicht nur ein unentbehrliches Verkehrsmittel für die Zeiten des Friedens, sondern kann auch für die Operationen im Kriege von ausschlaggebender Bedeutung werden. Die große militärische Bedeutung der Unterseekabel, deren strategischer Wert besonders bei Beginn der Feindseligkeiten offen zutage tritt, ist heute allgemein anerkannt. Dank dem deutschen Unternehmungsgeiste, der sich auf eine verständnisvolle Förderung und Unterstützung von seiten der deutschen Regierung stützen konnte, ist es Deutschland in den letzten Jahren gelungen, in die Reihe der Weltkabelmächte 5) einzutreten. Eine ausgedehnte Kabelpolitik war jedoch erst nach Gründung der **Norddeutschen Seekabelwerke** in Nordenham möglich, die sich in kurzer Zeit gänzlich von englischem Einfluß frei gemacht haben und heute in die Reihe der ersten Kabelfirmen eingetreten sind; sie verfügen über einen unter den schwierigsten Verhältnissen erprobten Stab von Ingenieuren und Mannschaften und vermögen mit ihren beiden bewährten Kabeldampfern auch den höchsten Anforderungen gerecht zu werden; in den ersten Monaten dieses Jahres wird die **Legung** des deutschen Kabels nach Pernambuco (Brasilien) erfolgen.

Abb. 2. Walzen der Guttapercha (C).

Der Prozeß wird [illegible] jedoch, daß die Maschine [illegible] das Bild zeigt auch [illegible] der Walzen durch Gewichte.

---

5) Der Anteil an dem Unterseekabelnetz betrug

	1900	1908
für Deutschland	1,8 pCt.	8,0 pCt.
„ England	57,6 „	54,5 „
„ Frankreich	10,1 „	9,0 „
„ Dänemark	4,1 „	3,75 „
„ Vereinigten Staaten von Amerika	15,1 „	20,4 „
„ die übrigen Staaten	4,1 „	0,34 „
Insgesamt	100 pCt.	100 pCt.

Patentbericht

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 228872 Kl. 29b vom 20. 2. 1908. **Glanzfäden Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl.** Es wurde gefunden, daß Kupferoxydammoniakcelluloselösungen, die wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit sonst nur unter guter Kühlung hergestellt und aufbewahrt werden können, einen hohen Grad von Beständigkeit erlangen, wenn ihnen andere Kohlehydrate einverleibt werden. Sie vertragen dann ohne Schädigung Temperaturen von 30 bis 40° und können infolgedessen ohne jede Kühlung aufbewahrt werden. Dazu kommt, daß die hergestellten Produkte eine außerordentliche Wasserfestigkeit und Elastizität aufweisen. Die daraus gewonnenen Fasern kleben nicht aneinander und besitzen einen sehr starken Seidenglanz. Die Verarbeitung der Lösungen gestaltet sich sehr einfach, denn die aus ihnen geformten Gebilde werden merkwürdigerweise bereits durch Verdunsten des Ammoniaks an der Luft vollkommen durchsichtig und behalten diese wertvolle Eigenschaft bei allen folgenden Operationen der Nachbehandlung. Gebilde, welche aus reinen Kupferoxydammoniakcelluloselösungen nach dem Koagulieren mittels Alkalien erhalten werden, [illegible] die nach der Erfindung erhältlichen Produkte an Festigkeit und Elastizität überlegen. Sie können zudem ohne nachherige Entkupferung getrocknet werden, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüßen, während die auf bekannte Weise aus reinen Celluloselösungen hergestellten Produkte unter gleichen Verhältnissen undurchsichtige spröde Massen bilden würden. Dieser Umstand ist von besonderer Wichtigkeit, da es die Fertigstellung z. B. von Kunstfäden erfordert, nach dem Spinnen eine Reihe von Operationen, die man bisher unmittelbar nach dem Spinnen, also unter Luftabschluß, vornehmen mußte, unter denen die Fäden besonders empfindlich sind. Arbeitet man dagegen nach dem vorliegenden neuen Verfahren, so hat man es vollständig in der Hand, die Aufarbeitung der Rohfäden vor oder nach dem ersten Trocknen vorzunehmen, denn diese sind, wie sich nun herausgestellt, möglich, und nach dem Trocknen und vermöge der dadurch gewonnenen Widerstandsfähigkeit ganz besonders zur Aufarbeitung geeignet. Für das neue Verfahren können die meisten Kohlehydrate angewendet werden. Sehr gute Resultate werden mit [illegible] mit Dextrose, Glukosen oder Polysacchariden. Man nimmt etwa 25 Prozent vom Gewichte [illegible]. S.

Brit. P. 18068 vom 5. VIII. 1909. **Bernard [illegible] in [illegible]. Verbessertes Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und Apparat dazu.** Das Patent betrifft das Verspinnen von Nitrocelluloselösungen. Diese werden aus feinen Öffnungen ausgepreßt und der gebildete Faden wird in einem Gefäß aufgesammelt, das in der Mitte des Bodens ein Loch hat. Der Faden lagert sich in diesem Gefäß in regelmäßigen Windungen ab und wird hierbei, ohne einer Spannung ausgesetzt zu sein, trocken und fest. Hat sich in dem Gefäß eine größere Fadenmenge abgelagert, z. B. so viel, um einen Strang zu bilden, so wird die Zuführung weiterer Spinnflüssigkeit unterbrochen und der Faden durch das Loch im Boden des Sammelgefäßes abgezogen und auf eine Spule gewickelt. Die Spule wird dann an einer anderen Stelle der Spinnmaschine so gelagert, daß sie sich frei drehen kann, und der Faden wird von ihr abgezogen, durch ein Wasserbad gezogen, welches den in dem Faden enthaltenen Alkohol aufnimmt, und auf einen Haspel aufgewickelt. S.

Brit. P. 20593 vom 8. IX. 1909. **[illegible] Verfahren zur Herstellung von Viskose und ähnlichen Verbindungen.** Die verschiedenen bei der Herstellung von Viskose notwendigen Operationen werden in einem und demselben [illegible], luftdicht verschließbaren Kessel vorgenommen, in den die flüssigen oder gasförmigen Reagentien unter Druck eingeführt werden und aus dem die während der Reaktion entstehenden Gase oder Dämpfe durch Absaugen entfernt werden. Der Kessel hat einen Mantel [illegible] der Heiz- oder Kühlflüssigkeit [illegible] und enthält Kugeln zur Zerkleinerung und Durchmischung seines Inhalts. Innen kann er durch elektrische Lampen erleuchtet werden. Die Zuführung für die Reagentien kann mit einem Zerstäuber versehen sein. S.

Brit. P. Nr. 3141/1909. **John Holland [illegible] in St. Louis. Verfahren zur Vorbehandlung von Fasermaterial.** Um Gegenstände aus verfilzten Fasern, Papiermasse, Asbestfasern usw. mit Kautschuk oder einem ähnlichen Stoffe zu imprägnieren, werden die bereits geformten Gegenstände wiederholt in Kautschuklösung getaucht. Vor dem Eintauchen, während desselben und beim Herausziehen aus der Lösung werden die Gegenstände einem Vakuum ausgesetzt. Hierbei wird zunächst aus den Poren die [illegible] der Luft entfernt, so daß die Lösung gut eindringen kann, und wird nach dem Eintauchen ein Teil des Lösungsmittels entfernt. Nunmehr werden die Gegenstände einem [illegible] Luft- oder Dampfstrom ausgesetzt, der das Kautschuk [illegible] in die Poren der Masse hineinpreßt. Hierauf wird das Eintauchen in Kautschuklösung und die Behandlung mit Luftstrom wiederholt, bis die gewünschte Imprägnierung erreicht ist. Nach dem Trocknen, welches im Vakuum oder einem Luftstrom erfolgen kann, werden die Gegenstände [illegible] und dann poliert. K.

Brit. P. 22414 vom 1. X. 1909. **Société anonyme [illegible] in Rouen. [illegible] Fällbäder für Celluloseseidenfäden.** Läßt man Kupferoxydammoniakcelluloselösungen aus Spinnöffnungen in alkalische Fällbäder treten, so färben sich die Fäden allmählich blau durch vorhandenes Kupfersalz. Nach kurzer Zeit ist das Bad so gefärbt, daß die blauen Fäden nicht mehr erkannt werden können und es für den überwachenden Arbeiter schwer wird, Fadenbruch festzustellen. Er ist dann gezwungen, das Bad, noch ehe es erschöpft ist, durch frisches zu ersetzen. Zur Behebung dieser Schwierigkeit hat man bereits dem alkalischen Fällbad Glukose, Saccharose oder ähnliche Stoffe zugesetzt, die bei höherer Temperatur das blaue Kupfersalz zu metallischem Kupfer oder rotem Kupferoxydul reduzieren und so einen rötlichbraunen Niederschlag bilden, von dem sich die blauen Fäden leicht abheben. [illegible] und bei niedrigerer Temperatur läßt sich diese Reduktion durch eine [illegible] Formaldehydbildung [illegible], um die bereits eine sehr kleine Menge bei verhältnismäßig niedriger Temperatur das in dem alkalischen Bade gelöste Kupfersalz vollkommen reduziert, während ein Überschuß an Formaldehyd den Faden fester macht, als es alkalische Fällbäder tun. In einem alkalischen Fällbad aus [illegible] und [illegible] von etwa 40° C. genügt 1 1/2% der 40%igen Formaldehydlösung zur sofortigen Reduktion des gelösten Kupfersalzes. 5% Formaldehydlösung verbessert die Koagulierung des Fadens wesentlich und nach dem Waschen und Trocknen ist der Faden zugleich weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit als ein ohne Formaldehyd hergestellter Faden. S.

Brit. P. 28256 vom 4. XII. 1909. **Ch. Friedrich in [illegible]. Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden.** Bei der Herstellung feiner künstlicher Fäden durch Koagulieren einer Spinnlösung, die in ein Fällbad austritt, hat man bisher entweder ein einziges, stark wirkendes Fällbad angewendet, in welchem der austretende Faden sofort gebildet und gehärtet wird (direkte Verfahren), oder man hat zwei verschieden starke Fällflüssigkeiten angewendet, zunächst ein weniger konzentriertes und nur langsam wirkendes, in welchem der Faden nur teilweise koaguliert und noch streckbar bleibt und feiner ausgezogen werden kann, und dann ein hoch konzentriertes Bad, in welchem der Faden vollkommen gehärtet wird. Beide Verfahren haben große Nachteile. Bei dem direkten Verfahren müssen sehr feine Spinnöffnungen verwendet werden von ungefähr der Dicke der zu bildenden Faden. Diese feinen Öffnungen geben zu Betriebsstörungen Anlaß. Bei dem anderen Verfahren können allerdings die Spinnöffnungen größer sein, doch ist es hier schwierig, den halbgehärteten Faden in das zweite Fällbad zu bringen. Nach vorliegendem Verfahren wird nun in einem einzigen Bade das Ausziehen der Fäden und das Koagulieren vorgenommen. Wesentlich ist, daß Spinnlösungen von hoher Viskosität angewendet werden. Eine Anzahl Glasröhrchen, denen die Spinnlösung aus einem Behälter zugeführt wird und deren lichte Weite an ihrem unteren Ende etwa 0,35—0,4 mm beträgt, tauchen in eine an einem Ende trichterartig erweiterte, geneigte Rinne von etwa 40 cm Länge, die in eine fast horizontal liegende Rinne von 1 m Länge übergeht. In der trichterförmigen Erweiterung befindet sich eine genügende Menge Fällflüssigkeit. Der aus den Spinnöffnungen austretende Strahl der Spinnflüssigkeit wird durch das Fallen der Flüssigkeit [illegible] und durch den Zug einer Abzugswalze am Ende der Rinne zu einem feinen Faden ausgezogen, und wenn die gewünschte Feinheit erreicht ist, ist der Faden zugleich ganz fest. Auf diese Weise läßt sich aus Viskoselösungen und aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen in einer Minute ein Faden von 35 m Länge spinnen. S.

Franz. P. 412[illegible] vom 12. V. 1909. **[illegible] Einrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger, bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeter Lösungsmittel.** Die Vorrichtung besteht aus einem [illegible] die Spinnvorrichtung [illegible] Schrank, dessen oberer Teil mit einer Saugleitung zum Ableiten der Alkoholätherdämpfe in Verbindung steht. Die Wände des Schrankes haben in der Höhe der Spinnöffnungen und der Spulen bewegliche Fenster, um diese Teile des Spinnapparates leicht zugänglich zu machen. Die Fenster sind nach oben bzw. nach unten verschiebbar.

Franz. P. 413[illegible] vom [illegible] III. 1910. **H. Dreaper und [illegible] Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.** Das Patent betrifft die Weiterverarbeitung der nach dem französischen Patent 4[illegible] vom 31. I. 1910 durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden von Fettsäuren auf Cellulose, Hydrocellulose usw. [illegible] erhaltenen [illegible] in der Weise, daß man die nach dem genannten Patent erhaltenen [illegible] Lösungen oder [illegible] Lösungen der genannten Celluloseester durch geeignete Öffnungen in die Luft oder in heiße Räume oder in Flüssigkeiten, wie Wasser oder Petroleum, austreten läßt. S.

Franz. P. 414164 vom 29. VII. [illegible] **[illegible] Einrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel [illegible] an der Verspinnungsstelle.** Die Spinnöffnungen liegen in Rinnen, die von Schienen rechts und links gebildet sind. Der [illegible] der Schienen [illegible], daß die [illegible] leicht zu den Spinnöffnungen gelangen kann. Nahe der Spinnöffnung und im unteren Teile der Rinne sind Öffnungen angebracht, um die [illegible] Ätherdämpfe [illegible] abgesaugt werden.

Digitized by Google

Schweiz. P. Kl. 26h [illegible] vom 30. XI. 1908. H. L. J. [illegible] in Lyon. **Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Cellulose und Eiweißstoffen.** Zur Herstellung der Gegenstände aus Cellulose und Eiweißstoffen dienen Fibrin, Kasein, Wolle, Seide, Myosin, [illegible], Pflanzeneiweiß, Keratineiweiß, Haare, Horn, Haut, Leder usw. Es werden z. B. 100 kg zerkleinertes Fibrin einige Augenblicke in eine 10%ige Lösung von 10 kg Aetznatron getaucht, abgeschleudert und gepreßt. Das erhaltene Alkalifibrin wird nun zerkleinert und 30–40 Minuten der Einwirkung von 20–30 kg Schwefelkohlenstoff unterworfen. Hierbei färbt sich das Produkt gelb. Man entfernt nun den überschüssigen Schwefelkohlenstoff z. B. mittels des Vakuums. Nach einigen Stunden löst sich die Masse in dem in ihr enthaltenen Wasser zu einer mehr oder weniger sirupösen, wasserlöslichen Lösung von Fibrinxanthat. Diese Lösung wird [illegible] mit einer Lösung von Cellulosexanthogenat (Viskose). Man läßt nun das Gemisch durch eine Spinndüse in ein Koagulierungsbad aus neutralem Ammoniumsulfat treten, das die Eiweißcelluloseverbindung fällt, und behandelt die erhaltenen Fäden mit verdünnter Schwefelsäure. Sie werden zum Schluß in eine 2–5%ige Chininlösung getaucht, die ihre Festigkeit, Elastizität, Weichheit und Wasserfestigkeit erhöht und ihren Griff günstig beeinflußt. Zum Schluß werden sie gewaschen und getrocknet. Statt des Chinins kann auch Hydrochinon oder Tannin verwendet werden. S.

Ver. St. Amer. P. 961791 vom 21. 3. 1910, patentiert 7. VI. 1910. **Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung künstlicher Seide.** Um das Auswaschen von Cellulosefäden, die aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen durch Säuren gefällt sind und von dem Lösungsmittel befreit werden müssen, zu beschleunigen, werden die Cylinder, auf die die Fäden aufgewunden sind, in einem Wasserbade von 25–50° C. bewegt oder gedreht, wodurch die Gebilde so geöffnet werden, daß ein nachfolgendes Waschen mit angesäuertem Wasser unnötig wird. Das Wasser wird auch als Dampf oder versprüht zur Einwirkung gebracht. S.

Ver. St. Amer. P. 962769 vom 26. VIII. 1908, patentiert 28. VI. 1910. **Rudolph Linkmeyer in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von Cellulosegebilden.** Zum Fällen von Kunstseide aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak ist bereits Natronlauge verwendet worden, und zwar konzentrierte heiße Lauge, weil verdünnte Laugen zu langsam wirken und bei einem Gehalt von weniger als 5% Aetzalkali nur wenig haltbare Gebilde liefern. Neutrale oder alkalische Salzlösungen, wie Kochsalz- oder Sodalösungen, haben auch nur eine schwache fällende Wirkung und können daher nur unter besonderen Bedingungen benutzt werden. Man kann nun Kupferoxydammoniakcelluloselösungen in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen koagulieren, wenn man diesen zur Erhöhung der koagulierenden Wirkung Aetznatron oder Aetzkali zusetzt. Es werden z. B. 20 kg Kochsalz in 100 l Wasser gelöst und 3–5 kg Natronhydrat zugesetzt. Die Mischung wird gekocht und in noch heißem Zustande verwendet. Das Verfahren ist billiger und leichter zu handhaben als die mit Aetzalkali arbeitenden Verfahren. S.

Ver. St. Amer. P. 962770 vom 23. VI. 1909, patentiert 28. VI. 1910. **Derselbe. Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen zum Verspinnen und für andere Zwecke.** Zur Herstellung haltbarer ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen hat man diesen bereits Kohlehydrate einverleibt. Es wurde gefunden, daß für denselben Zweck auch andere organische Stoffe mit Vorteil verwendbar sind, z. B. mehrwertige Alkohole, wie Mannit. Der Zusatz dieser Stoffe liefert Lösungen, die viel höhere Temperaturen vertragen als solche mit reiner Cellulose. Die Stoffe können der fertigen Lösung zugesetzt werden oder auch in irgend einem Stadium der Herstellung der Celluloselösung. Neben den mehrwertigen Alkoholen können auch Kohlehydrate, wie Zucker oder Gummiarten, verwendet werden. Es werden z. B. 400 g Kupfersulfat in Wasser gelöst und mit 240 ccm Natronlauge 38° B., die mit Wasser verdünnt sind, gemischt. Dann werden 20 g Dextrin, Rohrzucker oder Mannit in Wasser gelöst, zugesetzt, die von dem gebildeten Kupferhydroxyd aufgenommen werden. Man trägt dann 300 g fein verteilte Baumwolle ein, trennt in der Presse die Flüssigkeit von dem Festen und löst den Rückstand in 1000 ccm Ammoniakflüssigkeit spez. Gew. 910. Mit dem Ammoniak oder bald nach dessen Zusatz werden weitere Mengen der genannten organischen Stoffe zugesetzt. Man erhält vollkommen homogene Spinnlösungen. S.

Ver. St. Amer. P. 9652[illegible] vom 26. X. 1910. **Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung von Cuprammoniumlösung.** Das gewöhnliche Verfahren, Cuprammoniumlösungen darzustellen, besteht darin, daß man ein Gemisch von metallischem Kupfer und Ammoniak mit Luft behandelt. Dies Verfahren liefert nur etwa 3½% Kupfer enthaltende Lösungen. Bessere Resultate werden erzielt, wenn bei der Herstellung der Lösung niedrige Temperaturen eingehalten werden (unter 5° C.). Der Erfinder erhält 4%ige und stärkere Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, dadurch, daß er unter Zusatz von Zuckerarten arbeitet. Er nimmt wässeriges Ammoniak (20%), setzt dann etwa 2% Zucker, Melasse u. dgl. und gibt die Lösung zu 16–20%iger Ammoniakflüssigkeit. Das Gemisch wird in einem geeigneten Behälter mit Kupfer in Form von Streifen oder Spänen in Berührung gebracht und dann wird Luft durch die Flüssigkeit geleitet. In der Flüssigkeit kann ein hoher Prozentsatz Cellulose gelöst werden, die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig. S.

Ver. St. Amer. P. 9653[illegible] vom 26. VII. 1910. **Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung von Cuprammoniumlösungen.** Das Verfahren wird wie das vorstehende ausgeführt unter Verwendung von Melasse, auf deren Gehalt an nicht kristallisierendem Zucker, an Invertzucker und Kali aller Wert gelegt wird. Es wurden 4 und 6 Prozent Kupfer enthaltende Lösungen erzielt, die bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8% Cellulose lösen. Die Lösungen zeigen hohe Viskosität. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 22[illegible] Kl. 39a vom 11. [illegible] 09. **Gebr. Kittelmann in Berlin. Vorrichtung zum Rundfräsen und Polieren der Enden dünner biegsamer Zelluloidstäbchen.** Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine Vorrichtung zum Rundfräsen und Polieren der Enden dünner biegsamer Celluloidstäbchen, bei der ein geteilter und auseinanderbarer, mit seitlichen Vorsprüngen für die Auflage der Stäbchen versehener Schlitten zwischen gemeinsam angetriebenen Fräsern und Polierscheiben hindurchgeführt wird. Auf dem Schlitten werden die Stäbchen mittels einer federnd gelagerten Druckschiene, deren [illegible], Vorwärtsbewegung und Auslösung durch Exzenter bewirkt wird, festgehalten. Die Fräser und Polierscheiben sind in nachstellbaren Drehgestellen hintereinander angeordnet, welche durch Federn gegen das Werkstück bewegt und nach beendeter Arbeit durch die Einwirkung von Exzenterscheiben auf schiefe Ebenen seitwärts zurückgezogen werden, so daß der Schlitten frei zurückgeführt werden kann. Die Arbeitsweise der Einrichtung ist folgende: Eine Anzahl Stäbchen wird in den Behälter H gelegt; das untere Stäbchen kommt vor die Mitnehmeranschläge des Schlittens J zu liegen und wird beim Vorschub des Schlittens (nach oben in der Figur) vor die Fräser F₂ gebracht. Beim weiteren Vorschub werden die arbeitenden Fräser, die stets unter der Einwirkung der Feder M stehen, seitwärts gedrückt, folgen aber der Rundung der Enden wieder, indem die Federn M die Gestelle G wieder nach innen ziehen. Wellenförmig verlaufende Kanten können auf diese Weise vollkommen bearbeitet werden, da die Fräser jeder Erhöhung oder Vertiefung der Kanten folgen müssen. Nachdem die Arbeit der Fräser beendet ist, kommen die Stäbchen an die Polierscheiben P₁, die sich ebenfalls infolge der Federwirkung genau an die Kanten anschmiegen und alle Unebenheiten glätten. K.

Britisches Patent Nr. 22227/1909. **W. van Oosterzee in [illegible]. Regenerierung von altem Kautschuk.** Der fein pulverisierte vulkanisierte Kautschuk wird mit Quellungsmitteln (wie Benzin oder andere Kohlenwasserstoffe) behandelt und dann in einer auf 80–110° C. erhitzten Presse gepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 23110/1909. **[illegible] Meyer in Detroit. [illegible] von Kautschukabfällen.** Die Abfälle werden bei niederer Temperatur und Druck der Einwirkung eines Lösungsmittels für die Verunreinigungen (Aceton), das den Kautschuk selbst nicht löst, behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 23306/1909. **George Henry Murphy, London. Verfahren und Vorrichtung zum Ueberziehen von Golfbällen.** Zum Ueberziehen des gewickelten Ballkernes mit einer gleichmäßigen Schicht aus Guttapercha wird der Kern zunächst in eine Form gebracht, die eine obere Formplatte r (Fig. 1), einen ringförmigen Teil h und eine untere Platte c aufweist, die von ihrer Führung d umgeben sind. Während die Innenräume der Teile a und h der Größe der Kerne entsprechen, ist die Höhlung der Platte c gleich der Größe des fertigen Balles. Vor dem Einlegen des Ballkernes wird die untere Form c mit der für den Ueberzug der Hälfte des Kernes erforderlichen Menge Guttapercha gefüllt, dann wird die Form mit dem Kern, soweit es die

Fig. 1

Fig. 2

Digitized by Google

Führung d gestattet, zusammengepreßt. Hierbei wird der in der Unterform c befindliche Teil des Kernes mit einer gleichmäßigen Schicht überzogen. Nun ersetzt man die Platte a und den Ring b durch einen dem Formteil c entsprechenden Tauchkörper e, der die nötige Guttaperchamenge für den noch freien Teil des Kernes enthält (Fig. 2) und preßt nochmals, wodurch man einen gleichmäßigen Ueberzug erhält. K.

Britisches Patent Nr. 26517/1909. Walter Cottrell Parkin und Alfred Williams in Sheffield. Unentzündbares Celluloid oder Celluloidersatz. Ein unentzündbares, in Chloroform, Aceton, Essessig u. dgl. lösliches Celluloid erhält man durch Behandeln von wasserfreiem Celluloseacetat mit einer verdünnten oder konzentrierten Säure und Mischen mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln. K.

Britisches Patent Nr. 27130/1909. Ch. Dreyfus, A. Frixell, W. H. Bentley und The Clayton Aniline Company Ltd. in Manchester. Reinigung von Rohkautschuk. Kautschuk, Balata oder dgl. werden mit Anilin oder einer Anilinbase (zwischen 130—220°) behandelt und so die Harze und dgl. extrahiert. K.

Britisches Patent Nr. 29864/1909. Ch. Dreyfus, A. Frixell, W. H. Bentley und The Clayton Aniline Company Ltd. in Manchester. Wiedergewinnung von Kautschuk aus Kautschukabfällen. Die Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden zerkleinert, mit Schwefelsäure gekocht und der dabei bleibende Rückstand wird mit Alkalilaugen gekocht, dann von den letzteren abgesondert, gewaschen, gepreßt, getrocknet und endlich mit Anilin oder seinen Homologen erhitzt, worauf man letztere (durch Filtration) abpreßt. K.

Britisches Patent Nr. 1233/1910. [illegible]. Verfahren zur Entfernung des Fettes aus den zu bleichenden und zu polierenden Knöpfen oder anderen Artikeln aus den Nüssen der Doom-Palme. Die Nüsse der Doom-Palme werden zu Knöpfen u. dgl. verarbeitet und diese Knöpfe nach dem Entfetten in eine 1—2%ige Marseiller-Seifenlösung mit Wasser 8—12 Stunden bei 50—60° C stehen gelassen. Hierauf wird es mit 1 bis [illegible]° Bé starken Natriumaluminatlösungen [illegible] Stunden in der Kälte oder 3—4 Stunden in der Hitze unter Umrühren, dann mit Wasser, hierauf mit einer heißen 1—3%igen Kaliumpermanganat-, dann wieder mit Wasser und endlich mit [illegible]—2° Bé starken Natriumbisulfitlösung behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 9368/1910. W. Elsner und O. Mayer in Hannover. Herstellung von reinem Kautschuk oder einem Ersatzmittel aus den entsprechenden Rohprodukten. Die Rohprodukte werden mit Hilfe von Acetonölen, d. h. den Nebenprodukten der Destillation von Calciumacetat zwecks Herstellung von Aceton, bestehend aus Gemischen aliphatischer Ketone, extrahiert unter eventuellem Zusatz von Alkalilösungen, Alkoholen oder Estern bei erhöhter Temperatur. Auf diese Weise werden die den Kautschuk begleitenden Harze entfernt. K.

Britisches Patent Nr. 12834/1910. Augustin Robert Müller, R. M. D. Syndicate Limited, London. Presse zur Herstellung von Schraubstopfen aus Kautschuk. Auf einer Grundplatte ist der Formblock a befestigt, der die Form h für den Gewindeteil des Stopfens n enthält. Der Block a trägt außen ein Gewinde, dessen Steigung der des Stopfengewindes entspricht und auf dem sich eine Mutter d drehen kann, an welcher der obere Formteil e sitzt. Nachdem der Kolben l, mit dem das in die Form gefüllte Material gepreßt wird, abgehoben ist, wird die Mutter d mittels der Handgriffe g gedreht, so daß sich der gepreßte Stopfen aus der Form d herausschraubt und dann aus der Form a entfernt werden kann. K.

Französisches Patent Nr. 11271[illegible]. Société [illegible] & Gagné. Verfahren und Vorrichtung zum Ausstanzen von Celluloid und ähnlichen Stoffen. Zum Ausstanzen dienen dünne Stahlbänder a, die in einer Platte d befestigt sind, welche ihrerseits an der Preßplatte d angeschraubt ist. Diese besitzt einen tiefen Schlitz n, der an Platten l angeordnet ist, die Ausstoßstifte g trägt, die durch die Platten h und d hindurchtreten. An der Maschine angebrachte verstellbare Anschläge k und l begrenzen die Bewegungen der Platte f. Wird die Preßplatte d auf die zu bearbeitende Celluloidplatte k gesenkt, dann trifft die infolge der Reibung der Stifte g in den Platten h und d mitgenommene Platte l auf die Anschläge i, so daß das Stanzwerkzeug a allein nach unten bewegt wird und das Ausstanzen bewirkt. Bei der Aufwärtsbewegung der Preßplatte bleibt das Werkstück an den Stanzmessern a haften und wird ebenso wie Platte f angehoben, bis letztere auf die Anschläge h trifft und stehen bleibt. Bei der weiteren Bewegung der Preßplatte dringen die Stifte g durch die Platten h und d nach unten und stoßen sämtliche Stücke der Celluloidplatte von den Messern a ab. K.

Französisches Patent Nr. 413736. M. Clement Beg[illegible]. Maschine zur Herstellung künstlicher Gewebe. Das zu formende Material, z. B. Kollodium, befindet sich in einem Behälter a, der unten durch ein einstellbares Streichmesser b abgeschlossen ist und fließt in dünner Schicht auf den entsprechend dem zu erzielenden Muster gravierten Zylinder c. Dieser dreht sich in der Pfeilrichtung und führt die aufgetragene Masse durch eine Härtungsflüssigkeit d, nach [illegible] Inneren das fertige Produkt e von dem Zylinder abgezogen wird. Die etwa auf dem Zylinder zurückgebliebenen Materialreste werden durch eine aus einem Rohr i an einem Abstreicher g entlang fließende Waschflüssigkeit entfernt und mit der Waschflüssigkeit durch eine Saugvorrichtung h mit Saugschlitzen l abgesaugt, so daß der Zylindermantel an der Stelle, wo das Material aufgebracht wird, wieder völlig gereinigt und trocken ist. K.

Österreichisches Patent Nr. 44147. Carl [illegible] in Niedereinsiedel (Böhmen). Verfahren und Form zur Erzeugung von hohlen dünnwandigen [illegible]. Eine hohle dünnwandige elastische Form a, am besten aus Kautschuk, enthält einen Stift b, der durch einen [illegible] c bis zur Formwandung geführt ist und die Form luftdicht schließt. Nachdem man auf der Form durch Tauchen in eine Lösung z. B. von Gelatine, einen Ueberzug gebildet hat, läßt man diesen erstarren und zieht sodann den Stift b aus der Form a heraus. Hierbei zieht sich die Form etwas zusammen, so daß sich der Ueberzug ablöst und die Form vollständig entfernt werden kann. Beim Herausziehen der Form kann man den geformten Hohlkörper durch ein Brett d mit entsprechender Bohrung unterstützen. Der Stift kann auch als Rohr ausgebildet und mit einem Verschluß am unteren Ende versehen sein, der während des Tauchens verschlossen ist und erst geöffnet wird, wenn die Form aus dem Hohlkörper entfernt wird. Das vorherige Herausziehen des Stiftes b ist hierbei nicht erforderlich. K.

Amerikanisches Patent Nr. 963800. Emile Pat[illegible] in Lille (Frankreich). Verfahren zur Herstellung von Gummireifen für Wagen. Um schwammförmigen [illegible] Gummi für die Reifen von Wagen, Automobilen und Fahrrädern zu erhalten, mischt man reinen Gummi (raffinierten Kautschuk) mit flüssigem Ammoniak und Schwefel, worauf man die durch Umrühren erhaltene homogene Paste bei niederer Temperatur (nicht über 135°) vulkanisiert. Zwecks Herstellung geringwertigerer Sorten kann man einen Teil des Gummis durch Faktis ersetzen und eventuell auch Zinkoxyd zugeben. K.

Amerikanisches Patent Nr. 964483. Thomas [illegible] in Chiswick (England). Herstellung von Celluloid oder dgl. Man stellt ein gleichmäßig nitriertes Pyroxylin in dünner Schicht her, macht letzteres transparent mit Hilfe eines Lösungsmittels, hängt es zum Trocknen auf und behandelt hierauf das trockene Produkt mit einer Gelatinelösung oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit. K.

Amerikanisches Patent Nr. 966385. M. Delafond in Apartado [illegible] (Mexiko). Gewinnung von Kautschuk. Kautschukhaltige Pflanzen (bes. Parthenium argentatum) werden mehrere Tage in kaltes Wasser gelegt, bis die Pflanzenharze der Rinde ausgetreten sind, worauf man das Wasser nebst den Pflanzen bis zum Schmelzen der Harze (auf 90—92° C) erhitzt. Letztere steigen dann an die Wasseroberfläche und können von dieser entfernt werden. Zwecks Gewinnung des noch im Innern der Pflanzen enthaltenen reinen Kautschuks werden die letzteren zerkleinert und mit heißem Wasser (90° C) behandelt und dann wird der heiße Brei in kaltes Wasser einfließen gelassen. In diesem sinken die Begleitharze und die Holzfasern zu Boden und der reine Kautschuk steigt an die Oberfläche des kalten Wassers. K.

Digitized by Google

Wirtschaftliche Rundschau.

Der Import von Plantagengummi hat in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen, wie nachstehende Uebersicht der Auktionen in London zeigt:

	Gesamtmenge in 1000 kg	Erzielter Durchschnittspreis	
1906	348 ½	5 sh.	6¾ d.
1907	811	4 sh.	9⅝ d.
1908	1295 ½	4 sh.	1⅛ d.
1909	2684	6 sh.	⅝ d.
1910	3188 ½	7 sh.	7⅝ d.

Die jetzt auf den Markt kommenden Sendungen von Plantagengummi zeigen eine Verbesserung nach verschiedenen Richtungen hin, da man den Pflanzungen und der Maschinerie mehr Aufmerksamkeit schenkt als früher. Eine Neuerung der letzten Zeit besteht darin, den Rohstoff zu räuchern; dies übt eine erhaltende Wirkung aus; der Gummi ist aber fähig, die während der Fabrikation und im späteren Leben häufige Erhitzung zu überstehen.

Verband der Linoleumfabriken. Die sieben deutschen Linoleumfabriken (Germania-Linoleum-Werke, A.-G. in Bietigheim bei Stuttgart, Rheinische Linoleum-Werke in Bedburg bei Köln a. Rh., Bremer Linoleum-Werke „Schlüsselmarke" in Delmenhorst bei Bremen, Delmenhorster Linoleumfabrik „Ankermarke" in Delmenhorst, Deutsche Linoleumwerke „Hansa" in Delmenhorst, Linoleumfabrik Maximiliansau bei Karlsruhe und die Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Kompagnie in Rixdorf bei Berlin) haben einen Verband geschlossen, um [illegible] Preise im Linoleum zu schaden, besonders mit Rücksicht auf die starken Preisschwankungen des Haupt-Rohstoffes Leinöl.

Erhöhung der Wachstuchpreise. Infolge Verteuerung aller Rohmaterialien haben die deutschen und englischen Wachstuchfabrikanten die Preise ihrer Fabrikate um 10 Proz. erhöht; ebenso haben die vereinigten österreichisch-ungarischen Fabrikanten eine Erhöhung um 5 Proz. eintreten lassen. Auch die Linoleumfabrikgesellschaft in Triest hat einen Preisaufschlag auf Linoleum eintreten lassen.

Deutsche Celluloid-Fabrik Akt.-Ges. in Leipzig und Eilenburg. Nach dem Geschäftsbericht hatte das Unternehmen anhaltend lebhaften Verkehr, sodaß eine wesentliche Umsatzsteigerung eintrat. Einschließlich Vortrag verzeichnet die Gesellschaft einen Reingewinn von Mk. 482 182 (Mk. 114 562), dessen Verwendung wie folgt vorgeschlagen wird: 14 Proz. (11 Proz.) Dividende, Rückstellung auf Reservefonds II Mk. 40 000, Zuweisung zum Dispositionsfonds Mk. 20 000, vertragsmäßige Tantiemen einschließlich Gratifikationen Mk. 120 414, für Extraabschreibungen auf Maschinen Mk. 417 000, ferner Mk. 200 000 für Extraabschreibungen auf Immobilien, Mk. 14 491 für Extraabschreibungen auf Verbindungsbahnanlage-Konto und Mk. 44 184 Vortrag. Die Gesellschaft arbeitet mit Mk. 1 250 000 Aktienkapital und Mk. 900 000 Reserven. An Dividenden kamen in den letzten 10 Jahren zur Verteilung: 4, 10, 14, 15, 15, 14, 16, 8, 12 und 14 Proz.

Nürnberg. Zur Verwertung des D. R.-P. 214 961 wurde die Nürnberger Kunstgummi-Celluloid-Fabrik, G. m. b. H. gegründet bzw. neu gegründet.

Deutschlands auswärtiger Handel mit Kunststoffen. (Fortsetzung.) Unterm 1. März 1906 trat eine Bestimmung in Kraft, die die Verzollung der Kunstseidenabfälle regelte. Nach Paragraph 5 des Zolltarifgesetzes vom 25. Dezember 1902 sind Abfälle, welche im Zolltarife nicht besonders genannt sind, wie die Rohstoffe zu verzollen, von denen sie herstammen, wenn sie nur zu denselben Zwecken wie diese verwendet werden können oder die Verwendung zu anderen Zwecken nach Anordnung der Zollbehörde durch geeignete Maßnahmen ausgeschlossen wird. Abfälle von künstlicher Seide waren im Tarif nicht besonders genannt. Da sie als Rohstoff für die künstliche Seide in Betracht kommen und sie nur zu denselben Zwecken wie diese verwendet werden können, so mußten sie gleich der künstlichen Seide nach der Tarifnummer 394 zum Satze von 30 oder 60 Mark für einen Doppelzentner verzollt werden. Wie schon oben gesagt, war in dem Warenverzeichnisse zum Zolltarife über die Verzollung der Kunstseideabfälle ursprünglich keine besondere Bestimmung getroffen worden. Dies hatte dazu geführt, daß die Abfälle von künstlicher Seide seitens der Zollstellen zum Teil wie die in der Nummer 396 des Tarifes ausdrücklich als zollfrei aufgeführten Abfälle der natürlichen Seide (Florettseide), denen sie nach Wert, Beschaffenheit und Verwendungszweck ähnlich sind, zollfrei belassen wurden. Infolgedessen wurde durch Aufnahme einer seit dem 1. März 1906 in Kraft getretenen Bestimmung in das Warenverzeichnis (Anmerkung zu Ziffer 21c des Stichwortes „Abfälle") die Verzollung der Kunstseidenabfälle wie Kunstseide zweifelsfrei gestellt.

Celluloid.

Statistische Nummer 639a. **Zellhorn (Celluloid) und ähnliche Stoffe wie z. B. Galalith, roh; ungeformte Stücke, auch gewalzt oder gezogene Blätter, Stäbe, Platten, Röhren oder Blöcke.**

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	4 043	3 270	3 417
	Wert	1 819	1 472	1 867
Davon aus				
Italien	Dz.	23	8	1
	Wert	10	4	1
Oesterreich-Ungarn	Dz.	876	427	567
	Wert	494	192	302
Rußland in Europa	Dz.	541	132	276
	Wert	243	111	145
Schweiz	Dz.	77	70	77
	Wert	35	42	40
Schweden	Dz.	16	14	16
	Wert	1	6	4
Frankreich	Dz.	1 136	1 234	1 401
	Wert	411	455	736
Großbritannien	Dz.	1 367	1 075	1 197
	Wert	414	494	628

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz.	18 036	16 941	17 364
	Wert	8 116	7 625	8 684
Davon nach				
Belgien	Dz.	170	209	252
	Wert	77	130	126
Italien	Dz.	1 778	1 835	1 271
	Wert	800	826	636
Oesterreich-Ungarn	Dz.	5 694	6 689	7 007
	Wert	2 562	2 910	3 504
Rußland in Europa	Dz.	3 309	3 146	4 025
	Wert	1 489	1 551	1 314
Schweiz	Dz.	741	493	832
	Wert	234	232	114
Türkei in Europa	Dz.	30	45	62
	Wert	14	11	31
Dänemark	Dz.	24	15	7
	Wert	11	7	3
Schweden	Dz.	91	201	99
	Wert	11	91	40
Frankreich	Dz.	1 415	1 504	1 907
	Wert	493	677	904
Großbritannien	Dz.	4 493	1 337	1 766
	Wert	1 122	602	883
Niederlande	Dz.	55	133	53
	Wert	25	60	26
Portugal	Dz.	32	41	4
	Wert	14	9	1
Spanien	Dz.	217	161	99
	Wert	98	72	30
China	Dz.	63	113	60
	Wert	28	41	30
Japan	Dz.	1 466	2 487	1 199
	Wert	840	1 119	457
Argentinien	Dz.	50	68	55
	Wert	26	31	28
Vereinigte Staaten v. Amerika	Dz.	46	83	113
	Wert	41	36	57

Die Einfuhr ist im letzten Jahre nicht unbedeutend gestiegen. Hauptbezugsländer sind Großbritannien, Frankreich und Oesterreich-Ungarn. Auch die Ausfuhr hat im letzten Jahre eine Steigerung aufzuweisen. Hauptabsatzländer sind Oesterreich-Ungarn, Rußland, Großbritannien, Japan, Italien und Frankreich.

Statistische Nummer 639b. **Zellhorn (Celluloid) und ähnliche Stoffe wie z. B. Galalith, geschliffen, poliert, lackiert, gefärbt oder in ähnlicher Weise an der Oberfläche bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe oder für Warenmarkenzeichen ausgeschnittene Stücke, soweit sie nicht als Nachahmungen von Elfenbein oder Schildpatt anzusehen sind.**

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	173	104	108
	Wert	44	61	62
Davon aus				
Österreich-Ungarn	Dz.	24	22	12
	Wert	8	14	7
Frankreich	Dz.	3	10	3
	Wert	2	4	4
Großbritannien	Dz.	124	63	57
	Wert	74	34	36

Digitized by Google

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz.	4 155	3 598	3 412
	Wert	3 [illegible]	[illegible]	1 [illegible]
Davon nach				
Belgien	Dz.	2[illegible]	[illegible]	11
	Wert	14	9	14
Italien	Dz.	189	161	170
	Wert	99	80	106
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1 [illegible]	[illegible]03	824
	Wert	[illegible]2	544	416
Rußland in Europa	Dz.	1 [illegible]	[illegible]	854
	Wert	624	591	34
Schweiz	Dz.	63	49	29
	Wert	29	26	18
Schweden	Dz.	11	23	41
	Wert	1	1	2
Frankreich	Dz.	121	41	122
	Wert	66	34	6
Großbritannien	Dz.	402	[illegible]	26
	Wert	[illegible]	413	[illegible]
Niederlande	Dz.	1	0	31
	Wert	4	4	13
Spanien	Dz.	29	41	4
	Wert	14	33	23
Japan	Dz.	205	2[illegible]	199
	Wert	108	113	134
Argentinien	Dz.	144	143	31
	Wert	4	65	14
Kanada	Dz.	33	31	2
	Wert	1	13	31

Die Einfuhr und Ausfuhr sind verhältnismäßig stark gestiegen. In der Einfuhr kommt als Herkunftsland fast nur Großbritannien in Frage. Die Hauptausfuhrländer sind Oesterreich-Ungarn und Rußland in Europa.

Statistische Nummer 440. Waren ganz oder teilweise aus Zellhorn oder ähnlichen Formmassen (z. B. Galalith), anderweit nicht genannt, soweit sie nicht durch die Verbindung mit anderen Stoffen unter andere Nummern fallen oder als Nachahmungen höher belegter Waren anzusehen sind.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	1 484	1 343	1 289
	Wert	1 444	1 343	1 54[illegible]
Davon aus				
Italien	Dz.	16	56	32
	Wert	46	53	38
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1[illegible]4	141	127
	Wert	1[illegible]4	144	143
Rußland in Europa	Dz.	4	16	4
	Wert	4	14	14
Schweiz	Dz.	14	14	14
	Wert	13	16	1[illegible]
Dänemark	Dz.	36	44	28
	Wert	37	44	44
Schweden	Dz.	6	16	[illegible]
	Wert	[illegible]	15	8
Frankreich	Dz.	460	400	363
	Wert	460	400	435
Großbritannien	Dz.	684	591	6[illegible]1
	Wert	685	591	803

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz.	11 074	10 793	11 434
	Wert	4 8[illegible]4	8 462	11 434
Davon nach				
Belgien	Dz.	313	134	144
	Wert	170	12[illegible]	166
Italien	Dz.	434	380	3[illegible]
	Wert	344	304	377
Oesterreich-Ungarn	Dz.	581	[illegible]	882
	Wert	465	4[illegible]	482
Rumänien	Dz.	20	31	14
	Wert	14	28	15
Serbien	Dz.	12	14	14
	Wert	10	8	14
Rußland in Europa	Dz.	673	644	824
	Wert	539	616	824
Rußland in Asien	Dz.	11	20	24
	Wert	12	14	24
Finland	Dz.	118	[illegible]9	69
	Wert	88	8	64
Schweiz	Dz.	4[illegible]	468	447
	Wert	862	390	442
Bulgarien	Dz.	1	11	20
	Wert	11	4	20
Griechenland	Dz.	1	14	12
	Wert	8	11	12
Türkei in Europa	Dz.	38	54	81
	Wert	86	43	81
Türkei in Asien	Dz.	41	24	1[illegible]
	Wert	43	30	42
Dänemark	Dz.	4[illegible]	44	474
	Wert	438	148	474
Norwegen	Dz.	114	155	1[illegible]
	Wert	14	1[illegible]	13
Schweden	Dz.	466	8[illegible]5	439
	Wert	3[illegible]3	41[illegible]	439
Frankreich	Dz.	62	8[illegible]5	48
	Wert	402	401	48
Großbritannien	Dz.	[illegible]64	2 044	2 314
	Wert	[illegible] 081	3 [illegible]	3 811
Niederlande	Dz.	604	5[illegible]0	939
	Wert	344	461	939
Portugal	Dz.	11	[illegible]	69
	Wert	41	59	69
Spanien	Dz.	124	129	14[illegible]
	Wert	100	102	142
Aegypten	Dz.	91	41	2
	Wert	74	41	2
Britisch-Südafrika	Dz.	2[illegible]	30	17
	Wert	21	14	[illegible]
Britisch Westafrika	Dz.	14	43	5
	Wert	13	26	4
Kamerun	Dz.	14	8	4
	Wert	11	4	4
Britisch Indien	Dz.	206	140	174
	Wert	144	112	1[illegible]4
China	Dz.	24	38	63
	Wert	33	30	63
Japan	Dz.	[illegible]4	138	88
	Wert	10[illegible]	114	88
Niederländisch Indien	Dz.	44	55	160
	Wert	[illegible]	41	64
Philippinen	Dz.	44	22	24
	Wert	38	14	2[illegible]
Argentinien	Dz.	[illegible]3	555	[illegible]
	Wert	618	603	[illegible]
Chile	Dz.	218	114	208
	Wert	474	92	208
Uruguay	Dz.	114	100	168
	Wert	43	80	44
Brasilien	Dz.	53[illegible]	3[illegible]	55[illegible]
	Wert	264	316	[illegible]5[illegible]
Peru	Dz.	34	40	18
	Wert	33	33	34
Kanada	Dz.	46	41	48
	Wert	3	32	46
Vereinigte Staaten von Am.	Dz.	504	513	403
	Wert	106	414	808
Bolivien	Dz.	11	13	1
	Wert	11	14	4
Kolumbien	Dz.	43	28	44
	Wert	44	11	44
Costarica	Dz.	15	11	11
	Wert	12	4	11
Ecuador	Dz.	14	14	4
	Wert	13	4	4
Guatemala	Dz.	4	1[illegible]	14
	Wert	4	11	14
Mexiko	Dz.	[illegible]	350	353
	Wert	144	200	332
Nicaragua	Dz.	13	7	7
	Wert	14	4	[illegible]
Salvador	Dz.	4	18	11
	Wert	[illegible]	12	14
Venezuela	Dz.	30	33	16
	Wert	31	26	18
Kuba	Dz.	14	25	24
	Wert	14	20	24
Australischer Bund	Dz.	89	86	113
	Wert	71	69	137
Neu-Seeland	Dz.	14	7	14
	Wert	11	4	14

Die Einfuhr ist ständig im Steigen begriffen. Haupteinfuhrländer sind Großbritannien und Frankreich. Auch die Ausfuhr hat im letzten Jahre eine Zunahme aufzuweisen, ohne daß jedoch die Ausfuhrmenge des Jahres 1907 wieder erreicht worden ist. Hauptausfuhrländer sind Großbritannien und Argentinien. Auch nach den Niederlanden, nach Rußland und Frankreich wurden bedeutende Mengen abgesetzt.

Im Jahre 1909 wurden [illegible] Doppelzentner Waren aus Zellhorn usw. im Werte von 46000 Mark zur Veredelung für Rechnung eines Inländers eingeführt. Hiervon waren [illegible] Doppelzentner zum Schleifen und Polieren und je 1 Doppelzentner zum Ausputzen bezw. Aufmontieren bestimmt. Zur Ausfuhr gelangten im Jahre 1909 im Wege der Veredelung für Rechnung eines Inländers [illegible] Doppelzentner im Werte von 33000 Mark. Für Rechnung eines Ausländers wurden im Jahre 1909 zur Veredelung 13 Doppelzentner der statistischen Nummer 640 eingeführt im Werte von 14000 Mark. Die Ware fand Verwendung zum Aufsetzen von Fäden auf Schirmgestellen. Ausgeführt wurden hier im Jahre 1909 im Wege der Veredelung für Rechnung eines Ausländers 59 Doppelzentner im Werte von 2000 Mark.

Der deutsche Zolltarif vom 25. Dezember 1902 sieht für Celluloid die folgenden Zollsätze vor:

Tarif-nummer		Zollsatz für 1 dz. in M.
639	Zellhorn (Celluloid) und ähnliche Stoffe: rohe ungeformte Stücke, rohe geschnittene oder gezogene Blätter, Blöcke, Platten, Röhren oder Stäbe	4
	geschliffene, mattierte, polierte oder in ähnlicher Weise an der Oberfläche bearbeitete Blätter, Platten, Röhren oder Stäbe; oder für Waren erkennbar vorgearbeitete Stücke	100
640	Waren ganz oder teilweise aus Zellhorn oder ähnlichen Formerstoffen, anderweit nicht genannt, soweit sie nicht durch die Verbindung mit anderen Stoffen unter höhere Zollsätze fallen oder als Nachahmungen höher belegter Waren anzusehen sind	200

Die dem deutschen Reichstage von seiten der Regierung seiner Zeit vorgelegte Begründung zu dem Entwurfe eines Zolltarifgesetzes führte zu diesen beiden Tarifnummern folgendes aus:

Die Bemessung des Zollsatzes für Zellhorn und Waren daraus hat zu großen Meinungsverschiedenheiten zwischen den Zellhornfabrikanten und den Verfertigern von Zellhornwaren geführt. Der Wettbewerb, welchen die englische und französische Zellhornindustrie der inländischen bereitet, ist nicht unbedeutend; ausländisches Zellhorn wird in vielen Fällen nicht unwesentlich billiger als das deutsche Fabrikat angeboten. Da zur Zeit Brennsteuer nicht erhoben wird, die Verbrauchsabgabe und der Zuschlag zu derselben aber unerhoben bleiben, gegebenenfalls die Branntweinsteuer vergütet wird, so erübrigt es sich, die Steuerbelastung des zur Herstellung des Zellhorns verwendeten gewöhnlichen Branntweins in Betracht zu ziehen.

Der von den Zellhornfabrikanten gewünschten Erhöhung des Zolles auf rohes Zellhorn in ungeformten Stücken, geschnittenen oder gezogenen Blättern, Blöcken, Platten, Röhren oder Stäben von 2 Mark auf 10 Mark stehen indessen schwerwiegende Bedenken vom Standpunkte der Zellhornwarenfabrikanten entgegen. Eine wesentliche Erschwerung der Einfuhr des ausländischen Erzeugnisses und eine durch den Ausschluß des ausländischen Wettbewerbes ermöglichte Verteuerung des Rohzellhorns würde eine Verschiebung der Verhältnisse zum Nachteil derjenigen Fabrikanten herbeiführen, welche auf den Bezug angewiesen sind, und denjenigen Unternehmungen zugute kommen, welche das Rohzellhorn selbst herstellen und zu Waren weiter verarbeiten. Eine derartige Benachteiligung eines Teiles der Industrie erscheint schon mit Rücksicht auf die große Anzahl der in diesen Betrieben beschäftigten Arbeitskräfte unerwünscht. Aus diesen Erwägungen ist von der Festsetzung eines wesentlich höheren Zollsatzes abgesehen. Die vorgeschlagene Erhöhung von 2 auf 4 Mk. hat lediglich eine gewisse Erschwerung der Einfuhr minderwertiger Sorten im Auge. Auch in den Kreisen der Fabrikanten von Zellhornwaren wird dies als erwünscht bezeichnet, da andernfalls eine Verminderung der Erzeugung billiger Waren zum Schaden der besseren Erzeugnisse zu befürchten steht. Gegenüber dem Durchschnittswerte von 400 bis 600 Mark für einen Doppelzentner Rohzellhorn erscheint die Zollbelastung mit 4 Mark unbedenklich.

Geschliffene, mattierte, polierte oder in ähnlicher Weise an der Oberfläche bearbeitete Blätter, Platten, Röhren oder Stäbe und für Waren erkennbar vorgearbeitete Stücke unterliegen zur Zeit dem vollen Satze für feine Zellhornwaren (200 Mark), mit Ausnahme der Nachahmungen von Elfenbein, die mit 30 Mark zollpflichtig sind. Der durchschnittliche Wert der bezeichneten Halbfabrikate beläuft sich auf [illegible] Mark für einen Doppelzentner. Die Zollbelastung beträgt also über [illegible] Prozent. Die beteiligten Kreise halten nicht mit Unrecht eine wesentliche Ermäßigung für erforderlich. Es ist deshalb die Bemessung des Zollsatzes auf 100 Mark vorgeschlagen.

Die Einfuhr in geschliffenem, poliertem usw. oder zu Waren vorgearbeitetem Zellhorn (außer Elfenbeinnachahmungen) und in Zellhornwaren ist erst seit Anfang des Jahres 1906 in der Handelsstatistik besonders ersichtlich gemacht. Sie betrug in diesem Jahre 702 Doppelzentner. Die Einfuhr kam vorzugsweise aus Frankreich und Großbritannien, in geringerem Umfange auch aus Österreich-Ungarn und den Vereinigten Staaten von Amerika. Die Ausfuhr richtete sich nach den verschiedensten Ländern, am stärksten sind beteiligt Österreich-Ungarn und Rußland.

Für Zellhornwaren ist der bestehende Zollsatz von 200 Mark, der auch seitens der Warenfabrikanten als vollkommen ausreichend bezeichnet wird, eingestellt. Zellhornwaren, die sich als Nachahmungen von Waren aus Elfenbein, Schildpatt oder Perlmutter darstellen, sind wie derartige echte Waren zu verzollen.

Echte Schildpattwaren kosten 225 Mark für einen Doppelzentner. Echte Perlmutterwaren haben einen Zoll von 225 Mark für einen Doppelzentner zu entrichten, Knöpfe aus Perlmutter einen solchen von 150 Mark. Echte Elfenbeinwaren sind mit 250 Mark für den Doppelzentner zollpflichtig, hierher gehörige Fächer, Federgestelle und Stockgriffe mit 225 Mark für einen Doppelzentner.

Cellulose

Statistische Nummer 450b. Holzmasse (Holzstoff zur Papier- und Pappenbereitung), breiartig oder in fester Form, auch gebleicht oder gefärbt oder mit mineralischen Stoffen, Leim usw. vermischt; chemisch bereiteter Holzstoff (Zellstoff, Cellulose); Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	325534	[illegible]	384107
	Wert	5641	4176	1123
Davon aus				
Österreich-Ungarn	Dz.	90958	114160	120[illegible]
	Wert	1819	2399	[illegible]
Rußland in Europa	Dz.	5069	1029[illegible]	37688
	Wert	86	[illegible]	452
Finnland	Dz.	28034	26742	42497
	Wert	449	120	713
Schweiz	Dz.	466	208	1441
	Wert	8	3	24
Norwegen	Dz.	24113	30129	26366
	Wert	374	482	[illegible]
Schweden	Dz.	186510	143801	141137
	Wert	2541	2302	2214
Frankreich	Dz.	1443	412	1359
	Wert	26	[illegible]	23
Niederlande	Dz.	2691	2866	46[illegible]
	Wert	44	62	74
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	13298	15652	19054
	Wert	279	416	400

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1 413 160	1 218 084	931 141
	Wert	29 493	24 [illegible]90	19 555
Davon nach				
Belgien	Dz.	111 349	98 231	1 242
	Wert	2 229	1 695	1 500
Italien	Dz.	147 411	144 651	94 5[illegible]0
	Wert	3 434	4 030	2 [illegible]0
Österreich-Ungarn	Dz.	24 221	17 608	14 981
	Wert	325	3[illegible]	313
Rußland in Europa	Dz.	44 698	15 322	12 459
	Wert	414	322	242
Finnland	Dz.	1 549	801	1 052
	Wert	31	[illegible]	23
Schweiz	Dz.	30 418	[illegible]	21 338
	Wert	411	785	474
Dänemark	Dz.	1 212	2 411	1 420
	Wert	24	42	30
Norwegen	Dz.	788	286	390
	Wert	14	4	4
Schweden	Dz.	4 258	9 031	11 060
	Wert	125	207	232
Frankreich	Dz.	344 169	400 404	259 190
	Wert	4 890	4 814	3 411
Großbritannien	Dz.	308 412	258 385	133 453
	Wert	4 141	3 426	3 268
Niederlande	Dz.	49 029	40 265	37 3[illegible]
	Wert	994	445	7[illegible]4
Portugal	Dz.	2 241	3 44[illegible]	4 044
	Wert	45	71	44
Spanien	Dz.	24 499	28 429	20 981
	Wert	403	457	441
Britisch-Indien	Dz.	2 [illegible]27	[illegible]	1 091
	Wert	43	37	24
Japan	Dz.	1 387	1 911	4 904
	Wert	28	189	185
Argentinien	Dz.	48 1[illegible]	24 498	19 280
	Wert	1 844	441	403
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	32[illegible]	213 [illegible]	42 448
	Wert	[illegible]	[illegible]	3 414
Mexiko	Dz.	4 479	14 441	20 432
	Wert	132	486	430
Australischer Bund	Dz.	1	319	1
	Wert	0	11	0

Digitized by Google

Dieser Artikel hat in der Einfuhr eine Abnahme, in der Ausfuhr dagegen eine Zunahme aufzuweisen. Der bei weitem größte Teil der Einfuhr stammt aus Schweden, auch Oesterreich-Ungarn liefert uns größere Mengen. Als Hauptbestimmungsländer sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Großbritannien, Frankreich, Italien, Belgien und Argentinien zu bezeichnen. Aus Oesterreich-Ungarn wird eine bessere gebleichte Ware bezogen. Die Vereinigten Staaten von Amerika liefern einige Spezialsorten.

Chemisch bereiteter Holzstoff ist gegenwärtig mit 1 Mark für den Doppelzentner zollpflichtig.

In der Vorlage zum neuen deutschen Zolltarif war von seiten der Regierung für chemisch bereiteten Holzstoff (Zellstoff, Cellulose) ein Zollsatz von 1,25 Mark für den Doppelzentner eingesetzt worden. Durch die Beschlüsse der Kommission in erster Lesung wurde dieser Zollsatz [illegible] auf 3 Mark erhöht.

Die dem deutschen Reichstage von seiten der Regierung seiner Zeit vorgelegte Begründung zu dem Entwurfe eines Zolltarifgesetzes führte zu dieser Tarifnummer folgendes aus:

Von der mit der Herstellung von Holzstoff auf chemischem Wege sich befassenden Industrie ist unter Hinweis auf die hohen inländischen Holzpreise und das starke Steigen der sonstigen Fabrikationsaufwendungen, wodurch dem unter meist günstigeren Bedingungen hergestellten und jetzt allgemein in lufttrockenem Zustand zur Versendung kommenden ausländischen Zellstoff der Wettbewerb auf dem deutschen Markte sehr erleichtert werde, die Erhöhung des Zolls für Zellstoff (Cellulose) von 1 auf 2 Mark befürwortet. Ferner wird von der Strohstoffindustrie wegen des von Holland ausgehenden Preisdruckes eine Erhöhung des Zolls für Strohstoff auf 2 Mark gewünscht. Alle diese Industrien haben zur Begründung der gestellten Anträge auch geltend gemacht, daß ihre Ausfuhr durch die Zollpolitik des Auslandes mehr und mehr unterbunden werde.

Wenn auch zuzugeben ist, daß in anderen Ländern die Holzschleiferei und die Holzzellstoffindustrie billigeres Holz verarbeitet und niedrigere Löhne zahlt, so stellen sich dafür die Anlagekosten für derartige Betriebe in Deutschland mit seiner hochentwickelten Maschinenindustrie erheblich geringer. Das Gleiche gilt von den zur Herstellung des Zellstoffes erforderlichen chemischen Stoffen. Die deutsche Holzzellstoff-, zum Teil auch die Holzstoffindustrie hat ferner den großen Vorteil, daß sie ihre Erzeugnisse, soweit sie diese nicht selbst verarbeitet, überwiegend an nahe gelegene Papier- und Pappenfabriken abzusetzen vermag, während die ausländische Ware mit mehr oder weniger beträchtlichen Frachtkosten belastet ist. Nach den Produktionserhebungen belief sich im Jahre 1897 die Erzeugung der deutschen Holzschleifereien auf 2,56 Millionen Doppelzentner lufttrockenen Holzstoff und diejenige der Zellstoffindustrie auf 2,13 Millionen Doppelzentner Holzzellstoff und 0,30 Millionen Doppelzentner Strohzellstoff. Im nämlichen Jahre betrug die ausländische Einfuhr 98 892 Doppelzentner Holzstoff und [illegible] Doppelzentner Zellstoff, die deutsche Ausfuhr [illegible] Doppelzentner Holzstoff und [illegible] Doppelzentner Zellstoff. Die Einfuhr betrug einmal nicht ganz [illegible] und etwas über 7 Prozent, jedoch nach Abrechnung der Ausfuhr von Holzstoff nicht ganz 1,6 Prozent der inländischen Erzeugung, während sich beim Zellstoff ein Ausfuhrüberschuß von [illegible] Doppelzentner ergibt.

Von einer Seite, welche sich für Beibehaltung des bestehenden Zolles von 1 Mark ausgesprochen hat, wurde geltend gemacht, daß die Einfuhr von Holzschliff hauptsächlich von einigen für den Bezug von [illegible] ungünstig gelegenen Papierfabriken in der Ostseeküste aufgenommen werde und daß ein eigentlicher Wettbewerb der nordischen Holzschleifereien überhaupt nicht stattfinde. Nur wenn infolge anhaltender Trockenheit, wie in den Jahren 1898 und 1900, die deutschen Betriebe den Bedarf nicht decken könnten, seien die deutschen Papiermacher genötigt, nordischen Holzstoff zu teuren Preisen zu kaufen. Bei normalen deutschen Preisen sei es unmöglich, Holzstoff aus Schweden usw. in das Innere Deutschlands einzuführen. Diese Ausführungen erscheinen nach Lage der Handelsstatistik begründet. Der Rückgang in der deutschen Ausfuhr an geschliffenem Holzstoff beruht nicht auf einer Mindererzeugung, sondern auf dem wachsenden inländischen Verbrauch an Holzschliff, der insbesondere zur Herstellung von Zeitungsdruckpapier dient.

Unter diesen Umständen kann ein Bedürfnis für die von den Beteiligten beantragte Verdoppelung des bestehenden Zolles nicht anerkannt werden. Der in Vorschlag gebrachte Satz von 1,25 Mark erscheint zur Abwehr einer das gegenwärtige erträgliche Maß überschreitenden Einfuhr um so mehr ausreichend, als eine wesentliche Erleichterung für den Bezug von Holz zur Herstellung von Holzmasse und von Holzzellstoff aus dem Auslande vorgesehen ist. (Forts. f.)

Patent-Listen

Deutschland

Anmeldungen:

29a. F. 24[illegible]. Herstellung von Kunstseidefäden. — K. [illegible] in Berlin. — 11. XII. 09.

29a. B. 57[illegible]. Vorrichtung zum [illegible] von Kunstseide. — [illegible] in Berlin. — 14. III. 10.

39a. D. 21[illegible]. Verfahren zur Herstellung von Gummigegenständen aus gelochten Gummiplatten. — H. Dugon und V. Henri in Paris. — 18. XI. 09.

39a. G. [illegible]. Herstellung von Gummistoff oder künstlichem Leder. — Gesellschaft für Patentverwertung m. b. H. in Gotha. — 27. I. 10.

[illegible] E. 15499. Verfahren, um damit hervorgebrachten Glanz auf Fasermaterial aller Art durch einen Kasein-Formaldehyd-Ueberzug zu fixieren. — Jos. [illegible] & Söhne in Düsseldorf. — 31. I. 10.

39a. L. [illegible] 233. Schlauchpresse zur Herstellung von Gummimassen aus Abfall- oder aus Rohgummi mit einer Heizvorrichtung. — Th. [illegible] — [illegible] VII. 09.

8h. B. 56505. Verfahren zur Herstellung von Linoleum-Druckmusterplatten zur Herstellung für durchgehend gemasertes Linoleum. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. — 26. XI. 09.

22h. St. 14598. Verfahren zur Herstellung von Firnis durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillaten von Petroleum oder Oelschiefern. — E. H. Strange und J. K. Russell in London. — 26. II. 10.

39b. B. 5[illegible]2. Herstellung elastischer, dehnbarer Massen aus Kasein. — K. [illegible] in Wandsbeck bei Hamburg. — 15. I. [illegible]

12o. F. 28433 und 29934. Darstellung von Zelluloseestern. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 8. XII. 09.

39a. F. [illegible]. Verfahren zur Herstellung lichtgemusterter Gegenstände aus [illegible], Torfmehl etc. — Fabriksaktiebolaget [illegible] in Stockholm. — [illegible] III. 09.

8h. B. [illegible]. Rahmenlinoleum zur Herstellung von Linoleum-Mosaik aus Deckmusterplatten oder Figurenstücken, die in der Form neben- und übereinander liegend gearbeitet und mittels geeigneter Abnehmer auf das Untergrundgewebe übertragen werden. — Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. — 11. XII. 09.

39b. K. 43811. Verfahren zur Darstellung farbloser bzw. sehr hellfarbiger unlöslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. — [illegible] in Berlin. — 26. II. 10.

Erteilungen:

8h. 22[illegible]. Vorrichtung zur Herstellung gummierter Stoffe aus Fäden ohne Verwebung, insbesondere für Luftreifen-Einlagen. — P. [illegible] in Moulins sur Allier (Frankreich). — 6. IV. 09 (25. [illegible] 08).

29a. [illegible]. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen. — Ph. [illegible] in Ilbenstadt (Hessen). — [illegible] VIII. 09.

39b. 229 909. Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse. (Zus. zu 225 28[illegible].) — Hans [illegible] in Berlin. — 28. IX. 08.

12g. 229 713. Verfahren zur Herstellung von endlosen [illegible] aus Zelluloid. — The [illegible] Company in Cleveland. — [illegible]

29b. [illegible] 663. Verfahren zur Herstellung kupferarmer [illegible]. (Zus. zu Pat. 208 4[illegible]2.) — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. — [illegible]

29b. 230 141. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden o. dgl. (Zus. zu Pat. 228 8[illegible]2.) — [illegible] in Berlin. — 31. III. 08.

29b. 230 142 und 230 143. Verfahren zur Behandlung spröder Pflanzenfasern sowie Pflanzenstengel, um sie geschmeidig und gleichmäßig färbbar sowie zu Garnen und Zwirnen verarbeitbar zu machen. — E. [illegible] in Chemnitz. — 2. XI. 09.

Gebrauchsmuster:

8l. 145 551. Kunstleder aus Baumwolle. — [illegible] in Hamburg. — 9. XI. 10.

Oesterreich

Aufgebote (vom 1. Juli [illegible]).

39b. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. — Verfahren zur Herstellung von [illegible] Lösungen bzw. zelluloidartiger Massen aus [illegible] Acetylcellulosen werden in der Wärme in [illegible] von Flüssigkeiten aufgelöst, die für sich keine Lösungsmittel für Acetylcellulosen sind, z. B. [illegible] (Mit Unteransprüchen betreffs Anwendungsformen bzw. Weiterbildungen des Verfahrens.) — 11. I. 10 (25. I. 09).

39b. [illegible] in Hamburg. — Verfahren zur Herstellung einer [illegible] für Kraftfahrzeugbereifungen, [illegible] in Glyzerin gelöst und die Lösung [illegible] Hexamethylentetramin zugesetzt, [illegible] ein Teil der [illegible] durch Kunststoffe ersetzt. — 12. XI. 08.

Verantwortliche Schriftleitung: Dr. [illegible] in München. — Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von [illegible], kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert ([illegible] i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fechs (Berlin), Dozent [illegible] M. [illegible] (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Prag), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Februar 1911

Die Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (am 1. u. 15.) [illegible] Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Österr.-Ungarn M. 18.—, Ausland M. 20.—, [illegible] Zusendungen [illegible] Redaktion erbeten an Dr. Escales, München, [illegible] f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.

1. Jahrgang Nr 3

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks.

Von Prof. Dr. F. Willy Hinrichsen.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde.)

Der wichtigste Veredelungsprozeß, den der Kautschuk im Laufe seiner technischen Verarbeitung durchmacht, ist die Vulkanisation, d. h. die Behandlung mit Schwefel oder mit gewissen schwefelhaltigen Stoffen. Erst durch die hierdurch bewirkten Veränderungen erhält der Kautschuk seine technisch wichtigen Eigenschaften. Technisch unterscheidet man zwischen Heißvulkanisation, d. h. der Einwirkung von Schwefel bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes und der Kaltvulkanisation, d. h. der Behandlung des Kautschuks mit einer Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Die Natur der bei der Vulkanisation des Kautschuks sich abspielenden Vorgänge ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Im folgenden seien kurz die Gesichtspunkte zusammengestellt, die nach dem heutigen Stande der Forschung für die Beurteilung der Erscheinungen besonders der Kaltvulkanisation maßgebend sind.

Von älteren Arbeiten über die Theorie der Einwirkung von gelöstem Schwefelchlorür auf Kautschuk ist als wichtigste eine Untersuchung C. O. Webers[1]) hervorzuheben. Wie schon Henriques[2]) gefunden hatte, stellte Weber fest, daß das Schwefelchlorür als solches mit dem Kautschukmolekül in Reaktion tritt. Durch diese Feststellung konnte Weber die Unhaltbarkeit der bisher herrschenden, teilweise überaus phantastischen Anschauungen über die in Frage stehende Reaktion beweisen. So hatte Fawsitt[3]) die Annahme gemacht, daß bei der Einwirkung des Schwefelchlorürs nur der Schwefel gegen Wasserstoff im Kautschukkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ ausgetauscht würde, während das Chlor in Form von Salzsäure entweiche. Umgekehrt leugnete Terry[4]) die Bedeutung des Schwefels für die Kaltvulkanisation und sprach als alleinig wirksamen Bestandteil des Chlorschwefels nur das Chlor an, dem auch Thomson[5]) die Hauptwirkung bei der Kaltvulkanisation zugeschrieben hatte.

Weber ging bei seinen Versuchen in folgender Weise vor: Die klare filtrierte Lösung von 50 g reinem Parakautschuk in 1 Liter Benzol wurde mit einer Auflösung von 60 g Schwefelchlorür in 200 ccm Benzol versetzt. Nach einigem Stehen schied sich ein gelblich weißer Niederschlag ab, der durch Seidengaze abgepreßt, mit Benzol eingewaschen und im Soxhlet-Apparate erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurde. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab Zahlen, die vorzüglich auf die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ stimmten. Weber machte infolgedessen die Annahme, daß eine Verbindung von der obengenannten Zusammensetzung sich gebildet habe, wie auch bereits seit längerer Zeit durch Versuche Guthries[6]) bekannt war, daß Schwefelchlorür an ungesättigte organische Verbindungen sich anzulagern vermag. Wesentlich ist hierbei, daß die Annahme einer bestimmten Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür die Vulkanisation in erster Linie als rein chemischen Vorgang erscheinen ließ. — Da die technischen kaltvulkanisierten Kautschukwaren in der Regel viel weniger Schwefel enthalten, als der vorerwähnten Verbindung entspricht, suchte Weber weiter eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die technischen Waren aus einem Gemisch von unvulkanisiertem Kautschuk und der genannten Schwefelchlorürverbindung bestehen oder ob noch andere Verbindungen des Kautschuks mit Chlorschwefel möglich sind. — Aus seinen nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen zog Weber den Schluß, daß noch eine andere Verbindung von der Formel $C_{40}H_{64}S_2Cl_2$ möglich sei und sprach weiterhin die Vermutung aus, daß zwischen den beiden beschriebenen Verbindungen, denen er in Analogie zu gewissen Beobachtungen Guthries die Formeln $(C_{10}H_{16})_2(S_2Cl_2)_2$ und $(C_{10}H_{16})_4S_2Cl_2$ zuschreibt, noch mehr weitere Verbindungen bestehen müssen, die sich von einander um je ein Molekül Schwefelchlorür unterscheiden.

Die von Weber vorgebrachten Beweise für die Bildung bestimmter Verbindungen zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk sind insofern nicht stichhaltig, als keine Anhaltspunkte gegeben waren, daß tatsächlich einheitliche Stoffe zur Analyse verwendet werden

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 112, 142.

[2]) Chemikerztg. 1893, 134.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 8 (1889) 368.

[4]) ib. 11 (1892) 970.

[5]) Chem. News 62 (1890) 192.

[6]) Lieb. Ann. d. Chem. 115 (1860) 270.

Digitized by Google

Schon unmittelbar nach Erscheinen der Abhandlungen Webers hat denn auch Henriques[1] diesen Beweis erhoben, indem er betonte, daß die von Weber analysierten Niederschläge in allen Fällen nur ungefähr so viel Schwefel und Chlor enthielten, wie der angewandten Chlorschwefelmenge entsprach. Trotz dieser Bedenken ist die Auffassung Webers bis in die jüngste Zeit zur Erklärung der Vulkanisationserscheinungen allgemein beibehalten worden. Erst im letzten Jahre ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Kaltvulkanisation darbieten. Diese neue Betrachtungsweise geht aus von der Adsorptionstheorie der Kolloide.

Bekanntlich sind viele Stoffe befähigt, an ihrer Oberfläche andere Stoffe aufzunehmen, zu adsorbieren. Als Beispiel diene die Aufnahme von Gasen oder gewissen gelösten Stoffen durch fein verteilte Kohle; die Adsorption erfolgt nach einem bestimmten mathematischen Gesetze $\frac{x}{s} = kc^{\frac{1}{n}}$, nach dem die Menge des adsorbierten Stoffes x zunächst mit der Konzentration c schnell, dann langsamer ansteigt und schließlich asymptotisch einem konstanten Endwerte zustrebt (vgl. Schaubild 1). In der Formel bedeuten s die Menge des adsorbierenden Stoffes, k und n Konstanten. Besondere Neigung zur Bildung solcher Adsorptionsbindungen zeigen nun kolloide Stoffe, zu denen auch der Kautschuk gehört.

Schaubild 1.

Von dieser Betrachtungsweise ausgehend, hat zuerst Wolfgang Ostwald[2] den Versuch gemacht, die Vulkanisation als reinen Adsorptionsvorgang im Gegensatz zu der chemischen Theorie Webers zu deuten. Ostwald zeigte, daß die bisher bekannten Beobachtungen über Vulkanisation qualitativ und quantitativ mit der Adsorptionstheorie im Einklang stehen. Von seinen Beweisgründen seien die folgenden angeführt.

1. Die Aufnahme des Schwefels oder des Schwefelchlorürs ist, wie schon Weber festgestellt hat, eine rein additive Reaktion. Hierbei findet keinerlei Zersetzung statt. Dies ist auch nach der Adsorptionstheorie zu erwarten.

2. Der Kautschuk bildet mit Schwefel und mit Schwefelchlorür je eine stetige Reihe von Additionsverbindungen. Bisher ist es aber nicht gelungen, außer der von Weber beschriebenen höchsten Stufe das tatsächliche Vorhandensein auch nur einer anderen der niedrigen Verbindungen mit Sicherheit nachzuweisen. Auch besteht zurzeit keine Möglichkeit, die einzelnen Glieder der Weberschen Reihe von einander zu trennen und in reinem Zustande zu gewinnen. Gerade die Stetigkeit in der Aenderung der Zusammensetzung ist aber andererseits charakteristisch für Adsorptionsvorgänge.

3. Die Zusammensetzung der von Weber beschriebenen Endglieder der Vulkanisationsreihen ist unbestimmt und nicht genügend begründet.

Die anderen von Ostwald beigebrachten Gründe beziehen sich im wesentlichen auf die Heißvulkanisation, können also hier zunächst unberücksichtigt bleiben.

Die Arbeit Ostwalds gab Hinrichsen und Kindscher[3] Veranlassung, ihre Versuche zu beenden, mit welchen sie bereits seit längerer Zeit beschäftigt waren und welche die Aufklärung der Erscheinungen speziell der Kaltvulkanisation unter kritischer Nachprüfung der Versuche Webers zum Ziele hatten. Bereits früher von Hinrichsen und Meisenburg[4] veröffentlichte Versuche hatten gezeigt, daß es nicht möglich war, nach den von Weber gegebenen Vorschriften die von Weber beschriebenen Verbindungen zu erhalten, sobald mit einem von vornherein größeren Ueberschuß von Schwefelchlorür gearbeitet wurde. Die Schwefelgehalte der durch entsprechende Abscheidung und Reinigung nach Weber erhaltenen Niederschläge lagen teils höher, teils auch niedriger als der genannten Verbindung entsprach. Falls überhaupt eine Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür existierte, lag es nahe anzunehmen, daß jedenfalls die schwefelärmeren Niederschläge am ehesten der reinen Verbindung entsprechen mußten, und daß die schwefelreicheren Produkte durch die Adsorption von Schwefel zu erklären wären. In der Tat gelang es Hinrichsen und Kindscher, sowohl experimentell die Annahme der Schwefeladsorption zu beweisen, wie auch die Bildung einer bestimmten Verbindung von anderer Zusammensetzung als Weber angegeben hatte wahrscheinlich zu machen. Das angewandte Verfahren bestand in der indirekten Analyse. Abgemessene Mengen von Kautschuklösung wurden mit überschüssiger Schwefelchlorürlösung versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich der Niederschlag abgesetzt; dann wurde aus der darüberstehenden klaren Flüssigkeit eine Probe entnommen und analysiert. Aus der Differenz konnte dann das an Kautschuk gebundene Schwefelchlorür berechnet werden. Es zeigte sich, daß die Menge des gebundenen Schwefelchlorürs unabhängig von der Größe des angewandten Schwefelchlorürüberschusses annähernd konstant war. Diese Tatsache deutete auf die Bildung einer bestimmten Verbindung hin, da im Falle reiner Adsorption keine Konstanz zu erwarten gewesen wäre. Die gefundenen Zahlen entsprachen sehr gut der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$, die übrigens auch mit den Beobachtungen Gorbows über die Addition von Schwefelchlorür an ungesättigte organische Stoffe im Einklang steht.

Wesentlich bei der Versuchsausführung war, daß die Feuchtigkeit vollkommen ausgeschlossen blieb, da sonst Zersetzung des Schwefelchlorürs unter Abscheidung von Schwefel und dann Adsorption dieses Schwefels erfolgte. Die Ergebnisse der Versuche Webers stellen nur Zufallswerte dar; da die Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen wurde, trat Zersetzung des Schwefelchlorürs ein; der abgeschiedene Schwefel ist, wie besondere Versuche ergaben, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wurde daher bei dem von Weber angewandten Reinigungsverfahren nicht entfernt. So kam es, daß Weber, der sich bei seinen Versuchen auf die Schwefelbestimmung beschränkte, stets den gesamten in Form von Schwefelchlorür angewandten Schwefel bei der Analyse der fertigen Produkte wiedererhielt und, da er die Lösungen immer im berechneten Verhältnis zusammenbrachte, auch stets Niederschläge von der berechneten Zusammensetzung erzielte.

---

[1] Chemikerztg. 18 (1894) 701—1155.
[2] Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6 (1910) 136.
[3] Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6 (1910) 202.
[4] Chemikerztg. 33 (1909) 756.

Digitized by Google

Durch die Versuche von **Hinrichsen** und **Kindscher** war einerseits die Bildung einer bestimmten Verbindung wahrscheinlich gemacht, andererseits aber auch bewiesen, daß gleichzeitig Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle bei der Kaltvulkanisation spielen müssen. Denn hierbei handelt es sich ja um die Behandlung von festem Kautschuk mit Schwefelchlorürlösung, ohne daß dabei Einwirkung von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden kann. Mit diesen Anschauungen stehen ältere Beobachtungen **Webers**[1]) im Einklang, nach denen gelbe Schwefelchlorürlösungen besser vulkanisierend auf Kautschuk wirken sollen als frisch bereitete farblose Lösungen. Bei den gelben Lösungen ist bereits teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel vor sich gegangen.

Unmittelbar nach der Arbeit von **Hinrichsen** und **Kindscher** erschien eine Abhandlung von **Bysow**[2]) über den gleichen Gegenstand. **Bysow** wandte für seine Versuche ein grundsätzlich anderes Verfahren als die genannten Autoren an. In Anlehnung an die bei der technischen Kaltvulkanisation übliche Arbeitsweise tauchte er abgewogene Stücke festen Parakautschuks in Schwefelchlorürlösung und bestimmte die Menge des aufgenommenen Schwefelchlorürs. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen, bei denen sich das Gleichgewicht sehr schnell einstellte, ergab sich, daß die Aufnahme des gelösten Schwefelchlorürs durch festen Kautschuk quantitativ nach dem Adsorptionsgesetz verlief. Spätere Untersuchungen, bei denen sowohl Schwefel- wie Chlorbestimmungen vorgenommen wurden, zeigten ferner, daß unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen — der Kautschuk war etwas feucht — stets mehr Schwefel als Chlor gefunden wurde, was in Uebereinstimmung mit den Versuchen von **Hinrichsen** und **Kindscher**, die freilich nicht erwähnt werden, durch die Adsorption von Schwefel zu erklären ist, der unter dem Einfluß von Feuchtigkeit aus dem Schwefelchlorür gebildet wurde.

W. **Ostwald**[3]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den beiden zuletzt genannten Arbeiten insofern ein Widerspruch bestehe, als nach **Bysow** die Kaltvulkanisation ausschließlich auf Adsorption zurückzuführen sei, während nach **Hinrichsen** und **Kindscher** auch mit der Existenz einer bestimmten Verbindung zu rechnen ist. Trotz der großen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, die in beiden Arbeiten angewandt wurden, glaubt **Ostwald** doch in folgender Weise den erwähnten Widerspruch beseitigen zu können: unter Berücksichtigung der angewandten Konzentrationen des Schwefelchlorürs (**Bysow** benutzte verdünnte Lösungen von 0,0125% bis 0,1% Gehalt, während **Hinrichsen** und **Kindscher** solche von 1,23% bis 2,362% verwendeten) lassen sich die sämtlichen Versuche in einer einzigen Kurve der Form I (Schaubild 2) wiedergeben, wenn man die Menge des aufgenommenen Schwefelchlorürs in Abhängigkeit von der angewandten Konzentration aufträgt. Die Gestalt der Kurve entspricht somit der typischen Adsorptionskurve (Schaubild 1). Die Größe der von **Hinrichsen** und **Kindscher** angewandten Konzentrationen bewirkt, daß entsprechend dem letzten asymptotisch verlaufenden Teile der Kurve der Schwefelchlorürverbrauch annähernd konstant ist. Daß der Verbrauch gleichzeitig stöchiometrisch deutbar ist, wäre demnach nur ein Zufall.

So einleuchtend nun auch die Annahme **Ostwalds** auf den ersten Blick erscheint, und wenn auch sicherlich Adsorptionserscheinungen bei der Vulkanisation eine hervorragende Rolle spielen, so sprechen doch auch gewichtige Gründe gegen die Auffassung, daß hierbei ausschließlich Adsorptionsvorgänge und nicht auch chemische Umsetzungen eintreten.

1. Wie nämlich aus den Versuchen **Freundlichs**[1]) hervorgeht, handelt es sich bei der Adsorption stets um einen **Gleichgewichtszustand**, der von beiden Seiten her erreicht werden kann. Man müßte demnach erwarten, daß auch die Schwefelchlorür- bezw. Schwefelaufnahme des Kautschuks, wenn es sich lediglich um Adsorption handeln würde, ohne weiteres umkehrbar sein müßte. Bekanntlich ist aber dieser Vorgang, wenn überhaupt, so jedenfalls nur äußerst schwierig zu erreichen, sieht doch die Mehrzahl der praktischen Kautschukchemiker die vollständige Entschwefelung des einmal vulkanisierten Kautschuks geradezu als ein unlösbares Problem an. Wenn auch diese Anschauung vielleicht nicht ganz zu Recht besteht, so ist doch jedenfalls die Entfernung des Schwefels aus vulkanisiertem Kautschuk so schwierig, daß die Annahme eines Adsorptionsgleichgewichtes zur Erklärung der gesamten Vulkanisationserscheinungen zum mindesten gewagt erscheinen muß. Denn derartige Gleichgewichte sind gerade durch besondere Schnelligkeit der Einstellung gekennzeichnet.

2. Ferner bleiben in der Regel bei Adsorptionen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des

Schaubild 2.

I
II
Versuche von Hinrichsen u. Kindscher
Konzentration des Schwefelchlorürs

adsorbierenden und adsorbierten Stoffes auch im Adsorptionsgleichgewicht bestehen. Der Kautschuk erleidet aber bei der Vulkanisation so durchgreifende Veränderungen, wie sie sonst nur bei chemischen Umsetzungen bekannt sind. Dasselbe gilt z. B. im Falle der Heißvulkanisation von dem aufgenommenen Schwefel. Dieser wird nämlich zum Teil unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie z. B. Aceton, so daß man in der Kautschukanalyse unmittelbar zwischen acetonlöslichem „**freiem**" Schwefel und dem acetonunlöslichen „**gebundenen**" Schwefel unterscheidet.

Allerdings lassen sich wohl auch Fälle anführen, bei denen ebenfalls Veränderungen des adsorbierten Stoffes in einem gewissen Verhalten nachgewiesen werden konnten, trotzdem augenscheinlich Adsorption vorlag. Es handelt sich hier um Beobachtungen, die **Freundlich** und **Losev**[2]) bei der Untersuchung der Adsorption von gelösten basischen Farbstoffen, z. B. Kristallviolett, durch Kohle machten. Hierbei zeigte sich, daß nach Einstellung des Gleichgewichtes der auf der Oberfläche der Kohle adsorbierte Farbstoff durch reines Wasser nicht mehr auswaschbar war. Aber in diesem Falle war, wie die genannten Autoren feststellen konnten, nicht nur Adsorption, sondern gleichzeitig auch chemische Umsetzung eingetreten. Das im Kristallviolett vorliegende Salz hatte nämlich größtenteils die in ihm enthaltene Säure (Salzsäure) an die wässerige Lösung abgegeben, und nur die Farbbase

---

[1]) Gummi-Ztg. 14 (1899) 17, 33.
[2]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6 (1910) 281; 8 (1911).
[3]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 7 (1910) 45.

[1]) „Kapillarchemie", Leipzig 1909.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 59 (1907) 284.

war von der Kohle adsorbiert worden. Da die Base selbst in reinem Wasser nicht löslich war, so konnte sie auch naturgemäß durch das Wasser nicht entfernt werden. Ersetzte man den letzteren aber durch ein geeignetes organisches Lösungsmittel oder durch eine Säure, so ging augenblicklich die Farbstoffbase zum Teil wieder in die Lösung über.

3. Vor allem spricht aber zu gunsten der Bildung einer chemischen Verbindung bei der Vulkanisation der Umstand, daß der Vulkanisationsschwefel quantitativ in Derivate wie das Bromid oder Nitrosat übergeht, worauf kürzlich auch schon Alexander[1] aufmerksam gemacht hat. Da diese Derivate zum Teil aus Lösungen von vulkanisiertem Kautschuk gefällt werden, z. B. bei der Kautschukbestimmung als Bromid nach Axelrod[2], so müßte man doch annehmen, daß durch den Lösungsvorgang das ursprüngliche Adsorptionsgleichgewicht zwischen festem Kautschuk und Schwefel gestört wäre.

4. Die Annahme einer bestimmten chemischen Verbindung z. B. zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk, wie sie durch die Versuche von Hinrichsen und Kindscher wahrscheinlich gemacht worden ist, erscheint um so plausibler, als ja auch andere wohldefinierte Verbindungen des Kautschuks, z. B. das Tetrabromid, mit Sicherheit bekannt sind.

5. Endlich sei noch hervorgehoben, daß der Versuch Ostwalds, die von Bysow sowie von Hinrichsen und Kindscher erhaltenen Ergebnisse in einer einzigen Schaulinie zusammenzufassen, immerhin bedenklich erscheint. Bei den Versuchen Bysows handelt es sich um das Eintauchen festen Kautschuks in sehr verdünnte Schwefelchlorürlösungen, bei der Untersuchung von Hinrichsen und Kindscher dagegen um die Fällung eines Niederschlages bei der Einwirkung von gelöstem Schwefelchlorür auf Kautschuklösung. Wie inzwischen angestellte Versuche, über die demnächst ausführlicher berichtet werden soll, ergeben haben, finden auch unter den von Hinrichsen und Kindscher innegehaltenen Versuchsbedingungen bei der Anwendung verdünnterer Lösungen von Schwefelchlorür, als die zur Bildung der Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ notwendigen Menge entspricht, überhaupt keine Bildung eines Niederschlages statt. Vielmehr bleiben die Lösungen bei Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit auch nach wochenlangem Stehen vollkommen klar. Man erhält also für die Abhängigkeit des Schwefelchlorürverbrauches von der angewandten Schwefelchlorürkonzentration eine Schaulinie, wie sie durch die Gerade II im Schaubild 2 wiedergegeben ist. Die hier gefundene Form der Kurve ist aber charakteristisch für die Bildung einer chemischen Verbindung. Dies geht z. B. aus den Untersuchungen von Appleyard und Walker[1] über die Einwirkung von Diphenylamin auf Pikrinsäure in wässeriger Lösung hervor, wobei im Gegensatz zu anderen Stoffen, welche Pikrinsäure adsorbierten, Bildung einer chemischen Verbindung eintritt und dementsprechend eine Kurve von der Form II erhalten werde.

Auch noch auf einem anderen Wege läßt sich mit Sicherheit entscheiden, ob die von Hinrichsen und Kindscher beobachtete Konstanz des Schwefelchlorürverbrauchs von der Bildung einer Verbindung herrührt oder durch die Form der Adsorptionskurve in ihrem letzten asymptotisch verlaufenden Teile bedingt wird. Falls nämlich das Zusammenfallen des Verhältnisses zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk mit den stöchiometrisch verlangten Zahlen nur auf Zufall beruht, müßte die Kurve bei Anwendung anderer Konzentrationsverhältnisse einen anderen Verlauf nehmen als bei den beschriebenen Versuchen. Wenn z. B. im Schaubild 2 die Kurve I die Adsorptionskurve nach Ostwald wiedergibt, so müßte man erwarten, daß z. B. bei Anwendung verdünnterer Lösungen eine neue Kurve III erhalten würde, für welche das Verhältnis zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk im konstanten Teile ein anderes sein müßte als in dem ersteren Falle. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind zurzeit im Kgl. Materialprüfungsamte im Gange.

Die Berücksichtigung aller vorstehend zusammengefaßten Betrachtungen führt demnach zu dem Schlusse, daß bei den Vulkanisationsvorgängen sowohl Adsorptionserscheinungen als auch rein chemische Umsetzungen eine Rolle spielen.

---

[1] Chemikerztg. 34 (1910) 789.

[2] Gummiztg. 21 (1907) 1229.

[1] Journ. Chem. Soc. 69 (1896) 1334. Vgl. Freundlich, Kapillarchemie, S. 28.

Synthetischer Kautschuk.

Von Dr. Heinrich Loewen in Berlin.

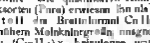
Es sind noch nicht ganz 100 Jahre verflossen, seit der Kautschuk eine größere technische Bedeutung erlangt hat; sie datiert von der Herstellung wasserdichter Stoffe durch Hancock und Macintosh 1818, den großen Aufschwung nahm die Kautschukindustrie nach der Erfindung der Vulkanisation 1838 in Amerika durch Goodyear, zu Beginn der vierziger Jahre in England durch Hancock, der auch die Bezeichnung „Vulkanisation" einführte. Daß man unter der Vulkanisation die Erhitzung des Kautschuks mit Schwefel und seine Behandlung mit Chlorschwefel in der Kälte (Parkes 1846) versteht, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Anfang der fünfziger Jahre schon wurde von demselben Parkes aus Leinöl und Chlorschwefel ein kautschukähnliches Produkt gewonnen, auf das in der ersten Zeit im Verein mit anderen ähnlichen Präparaten besonders in Frankreich[1] große Hoffnungen gesetzt wurden; man gab ihm alsbald den Namen „Caoutchouc factice", von dem sich nur „factice", deutsch jetzt allgemein „Faktis" geschrieben, erhalten hat. Wie man sieht, ist das Suchen — also auch das Bedürfnis — nach künstlichem Kautschuk nur wenig jünger als die Kautschukindustrie selbst.

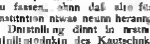
Damit nun ein Produkt mit vollem Recht als künstlicher Kautschuk bezeichnet werden darf, muß man wohl verlangen, daß es die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Naturproduktes besitze. Wenn auch die chemischen Eigenschaften — geringe Löslichkeit, besonders des vulkanisierten Materials, Widerstandskraft gegen viele starke Agentien — in ihrem Wert nicht zu unterschätzen sind, so werden sie doch noch von den physikalischen übertroffen: Elastizität, Druck- und Zugfestigkeit etc., die wohl einzeln, aber noch nie vereint bei einem der vielen Surrogate gefunden worden sind. Es ist kaum zu glauben, wie viele Patente im Laufe der Jahre auf plastische und elastische Massen genommen worden sind, die den Kautschuk wohl in gewissen Fällen ersetzen können oder ihm [illegible] sind, die aber nicht seine chemische Zusammensetzung

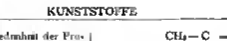
---

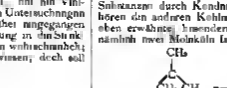
[1] Eine französische Firma nennt noch jetzt ihr bestes Produkt „[illegible]."

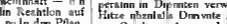
Digitized by Google

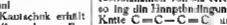












haben. Da also bei chemischer Verschiedenheit der Produkte die Summe der physikalischen Vorzüge sich nie erreichbar zeigte, war ein vollwertiger künstlicher Kautschuk nur zu schaffen bei einem Verfahren, das ein chemisch gleichartiges Produkt liefern mußte. Hierzu war zunächst eine wenigstens ungefähre Kenntnis der Zusammensetzung des Kautschuks Voraussetzung, auf der anderen Seite war die Kenntnis einfach gebauter Derivate oder Zerfallsprodukte des Kautschuks als erster Anhaltspunkt für seinen Aufbau wünschenswert. Die quantitativen Analysen guter reiner Kautschuksorten (Para) erwiesen ihn als einen Kohlenwasserstoff der Bruttoformel C_5H_8, dem indessen eine viel höhere Molekulargröße, ausgedrückt durch $(C_5H_8)x$ oder $(C_{10}H_{16})x$, beizulegen war, und ein Vielfaches des Moleküls $C_{10}H_{16}$ wiesen die Untersuchungen von Harries, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Sie machten eine Auflösung in die Struktur eines Dimethylcyclooktadiens wahrscheinlich; ganz sicher ist sie wohl noch nicht erwiesen, doch soll das Formelbild hier gegeben werden:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2-CH_2-CH \\ \qquad\;\, \| \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\;\, CH-CH_2-CH_2-C-CH_3 \end{array}$$

Der Synthese dieses Achtringes in genau verfolgbarer Reaktion haben sich bisher nicht überwundene experimentelle Schwierigkeiten entgegengestellt; hingegen ist die Synthese des Kautschuks selbst gelungen, ohne daß es indes möglich war, ein solches gebautes Zwischenprodukt, wie etwa den Dimethylcyclooktadien zu fassen, ohne daß also für die Erkenntnis seiner Konstitution etwas neues herausgekommen wäre. Zu dieser Darstellung dient in erster Linie eines der vielen Zerfallsprodukte des Kautschuks; doch hat die Chemie — ein neuer Triumph der Wissenschaft — die Natur quasi übertroffen, indem sie die Reaktion auf Verwandte jenes Stoffes ausdehnte und so in den Pflanzen nicht beobachtete Derivate des Kautschuks mit ähnlichen oder gleichen Eigenschaften schuf.

Bei der trockenen Destillation von Kautschuk erhält man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Bestandteile beim wiederholten Destillieren von ca. 25° an bis über 300° sieden; uns interessiert hier nur der wesentliche Anteil der Fraktion zwischen 30° und 40°, der etwa 2,3 % der Gummimenge ausmacht und schon 1860 von Williams beobachtet wurde. Diese Substanz ist das Isopren, das, wie der Kautschuk selbst und viele seiner Destillationsprodukte, die Formel C_5H_8 hat. Eine Sonderstellung nimmt es aber darum ein, weil bei ihm durch diese Formel auch die Molekulargröße ausgedrückt wird, während andere Körper als $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ etc. zu bezeichnen sind; diese Körper $C_{10}H_{16}$ sind aber keine Dimethylcyclooktadiene, wie hier vorweg bemerkt sei; auf ihre Struktur werde ich später noch kurz zurückkommen. — Wie die Formel C_5H_8 ergibt, liegt in dem Isopren ein sogenanntes Diolefin, ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff vor; seine Gewinnung beim Hofmannschen Abbau des β-Methylpyrrolidins erwies es als 2-Methyl-1,3-Butadien:

β-Methylpyrrolidin

oder $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$

Isopren

Die Bildung von Dimethylcyclooktadien aus dem Isopren kann man sich verlaufend denken nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=CH_2 \quad + \quad CH_2=CH \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ \qquad\; CH=CH_2 \qquad\quad CH_2=C-CH_3 \\ = CH_3-C-CH_2-CH_2-CH \\ \qquad\quad\; \| \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\quad\; CH-CH_2-CH_2-C-CH_3 \end{array}$$

während über den weiteren Verlauf der Polymerisation im Kautschuk keine Vermutungen ausgesprochen werden könnten. Diese auf dem Papier so einfache Bildung von Dimethylcyclooktadien aus Isopren ist nun in dieser Form bis auf den heutigen Tag noch nicht experimentell ausgeführt, sondern man muß aus der Entstehung von Kautschuk auf eine Reaktion der Art schließen. Das Isopren kann aber noch viele andere Substanzen durch Kondensation bilden und hierher gehören die anderen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, die ich oben erwähnte; besonders in der Hitze vereinigen sich nämlich zwei Moleküle Isopren nach dem Schema:

2 Isopren Dipenten, Cinen

zu Dipenten oder Cinen, einer Substanz der Terpenreihe, die in nächster Beziehung zum Limonen steht, einem Bestandteil vieler ätherischer Öle. Man muß annehmen, daß der Kautschuk beim Erhitzen primär in Isopren zerfällt, dieses aber sich bei der hohen Temperatur in Dipenten verwandelt, das nun selbst in der Hitze ähnliche Derivate zu bilden vermag.

Spielte sich nun bei der Kautschukbildung eine Kondensation von der Art des Dimethylcyclooktadiens ab, so lag die Hauptbedingung der Reaktion offenbar in der Kette C=C—C=C und die seitenständige Methylgruppe hatte allenfalls sekundären Einfluß; dann bot sich aber die Aussicht, kautschukartige Körper auch von anderen Derivaten der C=C—C=C-Kette zu erhalten, die eventuell leichter zugänglich waren als Isopren selbst. In Betracht kam zunächst der einfachste Kohlenwasserstoff

$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

1,3 Butadien

das 1,3 Butadien, auch Erythren, Divinyl etc. genannt, dann aber auch das 2,3 Dimethyl-1,3-butadien,

$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$$

das auch als Diisopropenyl bezeichnet werden kann. In der Tat sind nun auch diese Substanzen der Polymerisation befähigt, und so haben die Elberfelder Farbenfabriken bereits ein Patent zwecks Darstellung eines kautschukartigen Materials aus Butadien angemeldet. — Ob auch in den endständigen CH_2-Gruppen substituierte Butadiene zur Kautschukbildung imstande sind, ist meines Wissens noch nicht bekannt.

Das Problem der Darstellung künstlichen Kautschuks löst sich demnach auf in die beiden weiteren: Darstellung von Butadien-Derivaten und Polymerisation dieser zu Kautschuk. Die zweite Aufgabe scheint sich jetzt als die geringere herauszustellen; man hat vielleicht schon gelernt, die Polymerisation so zu leiten, daß das Endprodukt in befriedigender Ausbeute entsteht und unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden kann; aber die Ausgangsmaterialien selbst fehlen noch; in ihrer Erzeugung scheint jetzt der Schwerpunkt der ganzen Frage zu liegen.

Google

Zunächst haben wir uns mit der Polymerisation zu beschäftigen. — Als Polymerisation pflegt der Chemiker im allgemeinen die Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem neuen Molekül zu bezeichnen, man spricht in diesem Sinne von Dimeren, Trimeren und Polymeren. Unter Umständen kann eine Polymerisation aber auch beim Zusammentreten verschiedener Moleküle — denn wohl stets sekundär — eintreten. Die Vereinigung zweier, oder sonst einer geringen Zahl verschiedener Moleküle zu einem neuen Komplex bezeichnet man wohl als Anlagerung oder Addition, oft auch als Synthese, wenn dabei neue Kohlenstoffbindung eintritt. Der Zusammentritt von zwei und drei oder überhaupt wenigen gleichen Molekülen nennt man auch Kondensation; ihre Produkte sind meist wohldefiniert. Eine Scheidung zwischen den Begriffen Kondensation und Polymerisation scheint nicht zu bestehen, doch wird man die Vereinigung einer unbestimmten, größeren Zahl gleicher Moleküle zu einem schlecht (chemisch) definierten Endprodukt nur als Polymerisation bezeichnen. Man kann vielleicht sagen: zwei Moleküle Isopren kondensieren sich zu Dipenten oder zu Dimethylcyclooktadien (hypothetisch), n Moleküle des letzteren polymerisieren sich zu Kautschuk. Als Beispiele von „Anlagerungen" führe ich die von Blausäure an Aldehyde, die sogenannte Cyanhydrinsynthese, und die von Magnesiumhalogenalkyl an die Carbonyl-, Carboxyl-, Nitril- und ähnliche Gruppen an. Von Kondensationen seien die Aldolkondensation der Aldehyde, die Benzolbildung aus Acetylen, die Entstehung von Zuckern aus Formaldehyd, die von Cyanursäure und Cyamelid aus Cyansäure erwähnt, einige Beispiele von sehr vielen. Als Polymerisationen sind Verharzungen zu bezeichnen, wie die von Aldehyden durch Alkali, und eben die Bildung von Kautschuk aus Isopren. Etwas ist nun all diesen Vorgängen gemeinsam: sie alle stehen im Zusammenhang mit dem Vorhandensein doppelter (oder dreifacher) Bindungen, nicht nur zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff, sondern auch zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff. Auch bei der Bildung der polymeren, harzartigen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd, die jetzt als „Bakelit" von sich reden machen, spielen gewiß die Doppelbindungen eine Rolle. — Wenn nun schon die Konstitutionsaufklärung von Kondensationsprodukten mit dreien Molekeln oft bedeutende Schwierigkeiten bereitete, so läßt sich denken, daß sie bei hochpolymeren Substanzen vielfach noch unmöglich ist. Hier kann man deshalb auch bei der Synthese nicht systematisch vorgehen, sondern muß sich damit begnügen, die Bedingungen der Polymerisation zu erforschen und festzulegen.

So hat man denn auch beim Kautschuk die Voraussetzungen studiert, unter denen er sich aus Isopren bildet. Die ersten Angaben hierüber finden sich bei Bouchardat (1879), weitere bei Tilden (1882); danach sollte sich beim Behandeln von Isopren mit Salzsäure und Abdestillieren flüchtiger Reaktionsprodukte mit Wasserdampf eine kautschukartige Substanz erhalten lassen. Spätere Autoren, besonders Harries, konnten diese Angaben nicht bestätigen. Des weiteren beobachtete Wallach (1885) die Bildung von Kautschuk bei der Polymerisation von Isopren im zugeschmolzenen Rohr unter der Einwirkung des Lichts, doch hatten diese Daten alle keine besondere Bedeutung, abgesehen davon, daß die Versuche bei späteren Wiederholungen negativ ausfielen, fehlte in den älteren Arbeiten jeder exakte Nachweis, daß die erhaltenen Produkte auch wirklich Kautschuk darstellten.

Erst im Jahre 1909 gelang es wieder, nun gleich an drei Stellen, künstlichen Kautschuk herzustellen. A. Heinemann in London wollte bei der Darstellung von Isopren aus Acetylen, Äthylen und Chlormethyl im glühenden Rohr spontane Bildung von Kautschuk beobachtet haben, doch konnten Harries und andere den Prozeß nicht wiederholen, und Harries steht ihm sehr skeptisch gegenüber. — Auf diese Isoprendarstellung kommen wir noch einmal zurück. — Zweitens erhielten die Elberfelder Farbenfabriken nach einem noch geheim gehaltenen Verfahren (Dr. Hofmann) — es ist nicht einmal zum Patent angemeldet — aus Isopren einen Kautschuk. Und drittens stellte Harries ein Material von den Eigenschaften des Kautschuks her, indem er Isopren mit Eisessig auf über 100° erhitzte; das erhaltene Produkt erwies sich nach seinen Angaben „in jeder Beziehung als Kautschuk". Er konnte das gleiche Resultat dann auch auf andere Weise erzielen und kam nun auf den Gedanken, auch andere, dem Isopren ähnliche Substanzen für die Reaktion zu verwerten, vor allem das Butadien, aus dem er „Nor-Kautschuk" zu erhalten hoffte. Zur Erklärung dieses Namens sei kurz folgendes eingeschaltet: Wenn man besonders früher ein chemisches Naturprodukt isolierte, so bekam dies einen Namen z. B. nach der Quelle, aus der es stammte, oder nach einer hervorstechenden Eigenschaft etc., ehe noch seine Konstitution bekannt war. Denken wir zum Beispiel an das Toluol: eingehende Untersuchungen lehren, daß das Toluol ein Methylderivat eines höchst typischen Stoffes ist, von dem wir annehmen wollen, er wäre aus der Natur nicht bekannt; zum Toluol, C_7H_8, gehörte dann die Grundsubstanz C_6H_6, die Nor-Toluol genannt würde — wenn sie nicht de facto als Benzol schon längst bekannt wäre. Versetzen wir nun den Kautschuk als Polymeres des Dimethylcyclooktadiens an die Stelle des Toluols, so wird klar, daß als Nor-Kautschuk das Polymere des methylfreien Cyclooktadiens zu bezeichnen ist. Allgemein: zeigt sich ein Naturprodukt als Methylderivat (solche kommen wohl hier nur in Betracht, allenfalls auch Äthylkörper) einer nicht bekannten Substanz, und gelingt dann deren Darstellung, so erhält diese den Namen des Naturproduktes mit der Vorsilbe „Nor". — Eine Nor-Verbindung ist die künstlich gewonnene methylfreie Muttersubstanz eines Naturproduktes. — Um nun auf den Nor-Kautschuk zurückzukommen: Kurze Zeit nach den Untersuchungen von Harries, die zur Annahme des Dimethylcyclooktadiens führten, stellte Willstätter die erste Substanz mit einem Kohlenstoffachtring her: das 1,5-Cyclooktadien, und aus diesem konnte Harries durch Erwärmen auf 70° einen kautschukähnlichen Körper gewinnen.

CH3—C—CH2—CH2—CH
CH—CH2—CH2—C—CH3
Kautschuk

(1,5) Dimethylcyclooktadien

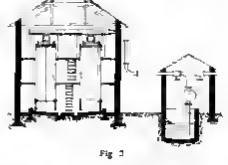
CH—CH2—CH2—CH
CH—CH2—CH2—CH
Nor-Kautschuk (?)

(1,5) Cyclooktadien (Willstätter).

Leider war das Material zu kostspielig, um eine weitere Durchführung der Versuche zu gestatten.

Die einzigen etwas ausführlicheren Daten über die Herstellung eines künstlichen (Nor-)Kautschuks fand ich in der Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken vom 29. IX. 1909, die die Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz durch Erwärmen von Erythren (Butadien) mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln zum Gegenstand hat. Wir ersehen aus ihr, daß die Bedingungen sehr variabel sind: ein Beispiel besagt, daß Erythren, in Benzol gelöst, 10 Stunden auf 150° erhitzt wird, ein zweites, daß Erythren, bei dieser Tempe-

Digitized by Google



ratur kondensiert (Aether, Kohlensäure), im Autoklaven 4 Tage bei 90°—100° gehalten wird. In beiden Fällen werden zum Schluß Lösungsmittel, unverbrauchtes Ausgangsmaterial und Nebenprodukte abdestilliert (1 mit Wasserdampf, 2 im Vakuum) und es bleiben „dem natürlichen Kautschuk sehr ähnliche Massen". Leider ist über die Ausbeuten und die Menge der Nebenprodukte nichts bemerkt, man kann also nicht einmal sagen, ob der Wirtschaftlichkeit eines zu schaffenden Verfahrens an dieser Stelle Schwierigkeiten erwachsen werden.

(Schluß folgt.)

— —

Technische Herstellung des Linoxyns.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

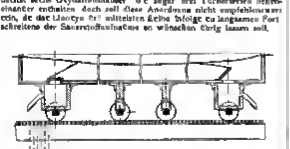
Ueberläßt man Leinöl bei ungehindertem Luftzutritt sich selbst, so verwandelt es sich ganz allmählich in eine feste elastische Masse, in das Linoxyn. Dieser Vorgang des Eintrocknens, der schon seit langer Zeit bekannt ist, spielt sich so ab, daß durch Einwirkung des Luftsauerstoffs eine Oxydation stattfindet, wobei aber nicht nur eine einfache additive Bindung des Sauerstoffs an das Oel erfolgt, sondern nebenher noch ein weitgehender Zerstörungsprozeß verläuft, wovon das Entweichen von Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ameisen-, Essigsäure usw. deutlich Kunde gibt. Von ganz wesentlichem Einfluß auf die Steigerung der Geschwindigkeit der Linoxynbildung ist dabei neben dem Vorhandensein von Licht und Wärme die Anwesenheit von Katalysatoren, z. B. von Blei- und Mangansalzen, welche die Sauerstoffübertragung an das Leinöl vermitteln. Eine ganz andere Art von Linoxyn erhält man, wenn man Leinöl längere Zeit auf hohe Temperatur erhitzt, indem es dann infolge von Polymerisation in einen stark klebrigen kautschukähnlichen Körper übergeht, der seiner Farbe wegen den Namen Schwarzöl erhalten hat.

Das oxydierte Leinöl wird, abgesehen von geringen Mengen, die zu Klebstoffen und Kitten verarbeitet werden, zur Herstellung von Linoleum und Linkrusta verbraucht. Die Quantitäten Rohöl, die jährlich in festes Linoxyn umgewandelt werden, sind recht beträchtlich; beträgt doch der Jahresbedarf einer größeren deutschen Linoleumfabrik davon 3—4000 t. Der Engländer F. Walton zeigte 1860 als erster, wie es anzufangen ist, um in technisch einwandfreier Weise die Oxydation des Leinöles durchführen zu können. Da sein Verfahren mit unwesentlichen Abänderungen von fast allen Linoleumwerken wegen der Vorzüglichkeit der Resultate noch heute ausgeübt wird, so möge es nachfolgend in seiner jetzigen Gestalt beschrieben werden. Nach möglichst dreimonatiger Ablagerung, während welcher Zeit sich die Schleimsubstanzen ausscheiden sollen, wird das Leinöl in eingemauerte, mehrere Tonnen Öl fassende eiserne Kessel, die mit einem mechanischen Rührwerk versehen sind und die gewöhnlich mit direktem Feuer, seltener mit überhitztem Dampf oder Druckwasser geheizt werden, gepumpt. Bevor das Oel warm wird, setzt man 2% Bleiglätte zu, die erforderlichenfalls mit etwas Wasser angefeuchtet wird; doch kann man meistens von letzterem Schritte Abstand nehmen, da gewöhnlich eine genügend große Menge Feuchtigkeit, wie sie zur leichteren Umsetzung und Bildung von leinölsaurem Blei unbedingt notwendig ist, im Oel enthalten ist. Die empfehlenswerteste Methode besteht jedoch darin, durch Einblasen von Dampf in ein Gemenge von Glätte und Leinöl die gewünschte Umsetzung vorher separat zu erzeugen und das hiervon erforderliche Quantum beim Firniskochen zuzusetzen, wobei man den großen Vorteil hat, daß man sofort eine vollkommene Auflösung erhält, während es andernfalls trotz aller Vorsichtsmaßregeln nur zu häufig vorkommt, daß sich ein Teil der schweren Bleiglätte zu Boden senkt und dort einbrennt. Nach Zugabe der Trockensubstanzen steigert man die Temperatur langsam und vorsichtig, da bei etwa 130° starkes Schäumen stattfindet, auf 200° und darüber und erhält sie ungefähr 6 Stunden lang, indem man zweckmäßig gleichzeitig einen Luftstrom durch das heiße Oel mittels eines Einbläsers sendet und gleicher Höhe. Auf diese Weise ist das Leinöl in gut trocknenden Firnis verwandelt worden, der durch die andauernde Hitze einmal eine gewisse Konsistenz erlangt hat, zweitens aber von Schleimstoffen, deren Gegenwart beim Oxydationsprozess nachteilig wirkt, da diese verkohlt sind, befreit ist.

Fig. 1

Fig. 2

Abbildung 1 zeigt die Oelkocherei der Linoleumfirma Thomas Potter and Co. in Philadelphia. Die Kochkessel sind hier zwar nicht eingemauert, auch wird das Durchrühren von Hand besorgt, dafür sind sie jedoch mit Rädern versehen und können von der Feuerung schnell ins Freie fortgefahren werden, wenn zufällig die Gefahr des Überkochens droht oder gar schon ein Behälter in Brand geraten sein sollte, so daß damit eine Gefährdung der anderen Kochgefäße verhindert wird. Ist das gekochte Leinöl weit genug abgekühlt, so läßt man es in geräumige, ausgemauerte Gruben laufen (siehe Fig. 2 rechts), von wo es durch eine darüber befindliche Pumpe nach oben in das danebenstehende Oxydationshaus befördert wird, um sich



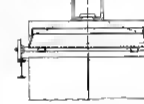


Fig. 3.

dert durch Vermittelung eines Wagens, der über je eine Reihe senkrecht ausgespannter Baumwolltücher mit Ketten von außen hinbewegt wird und in den Figuren 3, 4 und 5 näher dargestellt ist, auf die Flächen dieser beiden durch einen Gang getrennten Tücherreihen zu ergießen*) und dann nach Abgang der hängengebliebenen Menge seinem Ausgangspunkte durch eine Röhre wieder zuzufließen und so den Kreislauf von neuem wieder durchzumachen. Durch das Oxydationshaus, dessen Länge etwa 24 m beträgt und das reichlich mit Fenstern versehen ist, läuft in der Mitte ein Gang und längs jeder Seite desselben erhebt sich ein Gerüst aus eisernen Trägern, auf welchem ungefähr 400 Stück im gegenseitigen Abstande von 5 cm befindliche Eisenstäbe, die 6 m lang herabhängende Tuchbahnen tragen, ruhen. An jedem einzelnen Stab sind zwei je 85 cm oder auch 1 m breite Baumwollgewebe, die durch kräftigere, von 10 zu 10 cm eingewebte, der Länge nach verlaufende Streifen zur Erhöhung ihrer Tragkraft verstärkt sind, nebeneinander befestigt, so daß deren Gesamtbreite 1,70 m respektive 2 m beträgt. Damit die Tücher straff gespannt sind und immer senkrecht hängen, werden sie auch unten von Eisenstäben gehalten, die mittels Durchstecken durch ein Gitterwerk von eisernen Stiften in unveränderlichen Abstand gebracht werden, während sie oben, wie Fig. 4 deutlich erkennen läßt, in Einschnitten in richtiger Entfernung gelagert sind. Zur Befestigung der Gewebe dient entweder ein oben und unten eingenähter Saum, so daß die Stäbe durchgeschoben werden können, oder einfaches Festleimen. Im ganzen Hause sind 8160 oder 9600 qm Stoff ausgespannt, die dem herabrieselnden Leinöl, da sie beiderseitig wirken, die doppelte Fläche zum Festhalten und Oxydieren darbieten. Der Wagen (Fig. 4 und 5), der das Uebergießen mit Oel herbeiführt, hat eine Länge von 10 m und wird durch eine Kette, deren eines Ende von einem Arbeiter durch Drehen einer Handkurbel auf einer Trommel aufgewickelt, daher straff wird und ziehend wirkt, während das andere abgehaspelt und somit lose wird, mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m in der Minute einmal hin- und herbewegt. Er besteht aus einem langen Holztroge, in welchen sich durch eine Pumpe zurzeit des Berieselns ein fortwährender Strom an Firnis ergießt, und aus zwei über die ganze Breite der Gewebe reichenden Holzkästen, die unter dem Troge und zwar an jedem Ende desselben einer und rechtwinklig dazu befestigt sind, mit ihm durch eine Klappe in Verbindung stehen und aus einem Schlitz über eine Blechschnute das Oel herausströmen lassen. Vier Räderpaare erlauben ein Hin- und Herfahren auf Schienen; beide in einem Oxydationshause befindliche Wagen laufen gleichzeitig und werden gewöhnlich einmal morgens und einmal abends in Tätigkeit versetzt. Während der Zwischenzeit trocknet das an den Tüchern hängengebliebene Oel — die jeweilige Menge ist von der Konsistenz des Firnisses abhängig — bei der durch Heizung konstant erhaltenen Wärme von 40° an, indem es sich mit Sauerstoff belädt, dagegen Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ameisen-, Essigsäure usw. abgibt, weshalb die verbrauchte Luft täglich durch Lüften erneuert werden muß, wenn nicht durch Mangel an Sauerstoff der Oxydationsprozess ins Stocken geraten soll. Seltener vollzieht man diesen Vorgang dreimal am Tage, wozu dann eher eine auf 45—50° erhöhte Temperatur gewählt wird. Das von den Tüchern ablaufende und vermöge der geneigten Bodenflächen zu dem unter dem Pumpenhause befindlichen Behälter zurückfließende Leinöl hat bei der Ausführung dieses Prozesses seine Zusammensetzung geändert, da hauptsächlich der die ungesättigten Fettsäuren enthaltende Teil der Glyzeride an den Geweben haften geblieben ist, während die aus Oelsäure usw. bestehenden größtenteils wieder abgelaufen sind. Allmählich verdickt sich dieses Ablauföl, welches freilich täglich wieder von neuem mit Firnis versetzt wird, da das durch Oxydation angetrocknete Quantum an Oel ergänzt werden muß, und bleibt auf dem Boden des Hauses in größeren Klumpen und Fladen, soweit es nicht in die Oelgruben zurückgelangt, in einer durchschnittlichen Menge von 8—10% liegen. Man bezeichnet es in den Fabriken verschieden als verdicktes Oel, als Schaum, am richtigsten jedoch als Ablauföl. Wie seiner Entstehungsweise ohne weiteres zu entnehmen ist, sind seine Eigenschaften sowohl im Vergleich zum gekochten als auch zum oxydierten Leinöl stark verändert und es ist geringe Trockenfähigkeit ein hervortretendes Merkmal. Nach vier Monaten sind die Baumwolltücher mit einer 1,5—2 cm starken Schicht von Linoxyn überzogen und werden durch Abschneiden und darauffolgendes Zusammenrollen unter Zwischenstreuen von Kreide entleert, weil alsdann die Grenze der Tragfähigkeit des Eisengerüstes erreicht ist, da auf jeder Seite des Hauses 50—60 t festes Oel hängen, und es sonst auch unmöglich ist, das Oel noch dicker werden zu lassen. Die Oxydation wird nicht etwa so weit geleitet, bis das Maximum an Sauerstoff aufgenommen worden ist — denn dann wäre das Linoxyn vollständig unbrauchbar, es wäre zu trocken —, sondern nur bis zu einem Punkte, wie nachstehende Elementaranalysen im Vergleich zum rohen Leinöl zeigen:

Fig. 5.

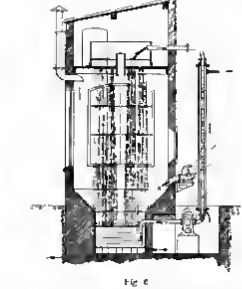
Linoxyn				Leinöl		
C	66,68	66,39	66,39 %	C	75,68	75,68 %
H	9,41	9,38	9,41 %	H	11,11	10,74 %
O	23,91	24,23	24,20 %	O	13,21	13,58 %

Fig. 4.

---

*) Die Delmenhorster Linoleum-Fabrik Ankermarke besitzt sechs Oxydationshäuser, die sogar drei Tücherreihen nebeneinander enthalten, doch soll diese Anordnung nicht empfehlenswert sein, da das Linoxyn der mittelsten Reihe infolge zu langsamen Fortschreitens der Sauerstoffaufnahme zu wünschen übrig lassen soll.

Digitized by Google



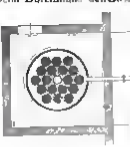


Fig. 6

Das oxydierte Leinöl ist ein bernsteingelbes Produkt von schwach säuerlichem Geruche, das sich in einem Mörser oder besser auf einem Walzwerk zu einer vollständig zusammenhängenden Masse zerreiben läßt und höchst schwierig oder meistens gar nicht schmilzt, sondern nur erweicht. Durch Gegenüberstellung der Zahlen des in Bearbeitung genommenen Leinöles mit denen des daraus gewonnenen Linoxyns ergibt sich eine Gewichtszunahme von nur 4—5 %, doch ist dabei in Betracht zu ziehen, daß die Menge der bei der Oxydation gasförmig ausgetriebenen Bestandteile gänzlich vernachlässigt worden ist und auch dem Kochverlust bei der Erzeugung des Firnisses nicht Rechnung getragen wurde.

Der recht langsame Verlauf des soeben erwähnten Verfahrens veranlaßte Walton, umfangreiche Versuche behufs Schaffung einer Schnelloxydationsmethode anzustellen, deren günstige Ergebnisse in der deutschen Patentschrift Nr. 83 584 niedergelegt sind. Zuerst wird das Leinöl unter Benutzung der in Fig. 6 und 7 gezeichneten Einrichtung einer Vorbehandlung unterworfen. Der Boden eines mit Fenstern zwecks kräftiger Lichteinwirkung versehenen viereckigen Turmes besteht aus einem ungefähr 3000 l fassenden, von unten mit Dampf heizbaren Kessel, in dem das mit einem geringen Zusatz von Trockenmitteln versetzte Leinöl auf etwa 50° erhitzt wird, um dann in einem 6 m darüber befindlichen Behälter, dessen Boden mit siebartig durchlöcherten Einsätzen versehen ist, durch eine Pumpe befördert zu werden. Von hier aus gelangt das Öl als Regen, nachdem es beim Durchfallen des Zwischenraumes, der durch einen Ventilator stets mit frischer Luft gespeist wird, Sauerstoff aufgenommen hat, in den Kessel wieder zurück, worauf der Umlauf des Öles von neuem beginnt. Die Oxydation ist mit dem Entweichen stark saurer Dämpfe verbunden und wird je nachdem, wie weit man das Verdicken treiben will, nach 8—14 Tagen als beendet angesehen. Die Fortführung des Prozesses geschieht, indem in eine liegende, heizbare und mit Rührwerk ausgerüstete Trommel, wie Fig. 8 und 9 zeigt, 750 kg des vorbehandelten Öles und 37,5 kg trockene Kreide hineingefüllt werden, indem weiter das Rührwerk mit 90 Umdrehungen in der Minute in Tätigkeit gesetzt und durch das oben aufsitzende Gebläse Luft eingeleitet wird. Sollte die Temperatur hierbei etwa über 55° steigen, so vermindert man die Geschwindigkeit des Rührens und schickt durch den Mantel der Trommel kaltes Wasser. Wenn nach 30—36 Stunden aus dem Öl eine zähe Masse geworden ist, wird die Trommel mittels der dazu vorhandenen Einrichtung geneigt und die an der Vorderseite befindliche Entleerungsklappe geöffnet. Das ausfließende hellgelbe Linoxynkreidegemisch wird in Blechkästen aufgefangen, die in einen auf 40° erhitzten Trockenofen geschoben werden und darin solange verweilen, bis an einem in das Öl hineingestoßenen Holzstabe nichts mehr hängen bleibt, wozu etwa 8 Tage erforderlich sind. Unter dem Einfluß der Wärme setzen die in der Masse befindlichen, durch die Oxydation entstandenen Fettsäuren aus der Kreide Kohlendioxyd in Freiheit, welches nun ähnlich wie beim Brotteig stark aufblähend wirkt und im Innern des Ölkuchens zahllose Hohlräume schafft. Das Fertigprodukt, welches als Neuwaltonöl bezeichnet wird, ist ziemlich zäh, hat eine hellgelbe Farbe, riecht etwas sauer und schmilzt beim Erhitzen gewöhnlich wieder.

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Mehrere Linoleumfabriken arbeiten nach einer der vorigen ähnlichen, aber abgekürzten Methode, die unter dem Namen Bedfordverfahren bekannt ist; sie füllen das rohe Leinöl ohne jegliche Vorbehandlung mit 1 % Bleiglätte und 1 % Kreide in die Trommel und betrachten das nach annähernd zwanzigstündigem Rühren herausfließende Linoxyn, dessen Eigenschaften denen des noch im Anfangsstadium befindlichen Neuwaltonöls ähneln, daher es von stark klebender Beschaffenheit ist und bei Sommertemperatur auseinanderläuft, für ihre Zwecke schon geeignet.

Fig. 10

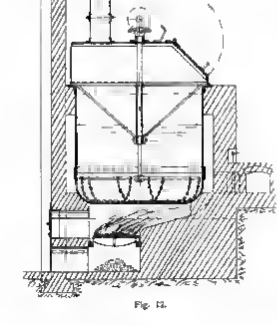


Fig. 11.

Im Jahre 1906 gewann A. Genthe¹) durch Einhängen von zwanzig Quecksilberdampflampen aus Uviolglas in 1000 kg Leinöl, das auf 80° erwärmt war, und Einblasen von Luft in kürzester Zeit ein sehr schönes und zur Linoleumfabrikation brauchbares Linoxyn.

Ein, wie schon anfangs erwähnt, von den Produkten der bereits geschilderten Darstellungsweisen gänzlich abweichendes Erzeugnis, dessen Entstehung weniger eine Oxydation als vielmehr eine **Polymerisation** zu Grunde liegt, liefert das 1871 von **Parnacott** erfundene Verfahren der Eindickung des Leinöles durch hohe Hitze. Nachdem man eine größere Quantität Leinöl unter Zusatz von 2% Glätte ungefähr einen Tag lang in einem Vorkocher auf 250° erhitzt, dabei kräftig gerührt und fortwährend Luft eingeblasen hat, läßt man von dem noch heißen Oel 1000 kg in einen eisernen Kessel laufen und bringt es durch Erwärmen bis auf nahe 300° zum Dickwerden. Die Wärmezuführung zum Kochgefäß, die durch direktes Feuer bewirkt wird, darf dabei nur an den Bodenteilen stattfinden, da sonst ein Ueberhitzen der Wände zu befürchten und Gefahr vorhanden ist, daß das Oel verkohlt oder gar in Brand gerät. Anfangs tritt starkes Aufwallen ein, doch ist einem Uebersteigen des Oeles insofern vorgebeugt, als der Kessel mit einer Tülle versehen ist, aus der der Ueberschuß in den vorgestellten Behälter fließt und daraus von Zeit zu Zeit in das Kochgefäß mit einer Schöpfkelle, die gleichzeitig zum intensiven Durchrühren dient, zurückgegeben wird. Die entweichenden übelriechenden Dämpfe werden von einem Ventilator aus den über den Kesseln befindlichen Hauben abgesaugt, um dann meistens behufs Vernichtung in die Feuerung von Dampfkesseln geleitet zu werden, was wohl der beste Weg, eine Belästigung der Nachbarschaft mit unangenehmen Dünsten zu vermeiden, ist. Wenn nach 10—24 Stunden ein Gerinnen des Leinöles eingetreten ist, hebt man das Kochgefäß mittels eines Flaschenzuges von seiner Feuerstätte und stürzt seinen gesamten Inhalt in einen flachen, ziemlich großen, mit Rädern zur Fortbewegung versehenen Blechkasten. Ein vorhergehender Anstrich von Kreide mit Wasser verhindert das Ankleben des hineingeschütteten Schwerzöls,

Fig. 12.

Fig. 13.

so daß das nach dem Erkalten erfolgende Herausstürzen keine Schwierigkeiten macht. Das Schwerzöl hat einen starken Geruch, sieht ziemlich dunkel aus, ist so außerordentlich elastisch, daß es sich wie Kautschuk in die Länge ziehen läßt, und sehr klebrig. Seine Elementarzusammensetzung wurde ohne Berücksichtigung der Aschenbestandteile wie folgt gefunden:

Schwerzöl		
C	73,63	73,49 %
H	10,32	10,32 %
O	16,05	16,19 %

Im Anschluß an vorstehende Mitteilungen über die technische Herstellung des Linoxyns mögen noch nachstehende Abbildungen nebst den dazu gehörigen Erläuterungen Platz finden. Bild 10 führt uns so, wie die anderen Photographien in die deutschen Linoleumwerke „Hansa" in Delmenhorst bei Bremen. Wir sehen darauf, wie von den Oelfabriken ein Tankwagen, der einen Inhalt von etwa 12 500 kg hat und von denen jede größere deutsche Linoleumfabrik zwei bis drei Stück besitzt, angelangt ist und wie Arbeiter damit beschäftigt sind, das darin befindliche Leinöl vermittels mechanisch betriebener Pumpen in einen der acht Oelbehälter, welche eine Fassungskraft von je 50 000 kg haben und zum Ablagern des Oels dienen, zu entleeren. Figur 11 läßt uns einen Blick in die Oelkocherei tun und vier eingemauerte Kessel mit dem zugehörigen Röhrwerk deutlich erkennen. Vorn ist das Oberteil der Kochgefäße abgeschrägt und mit einer Klappe zum Beob-

---

¹) Deutsches Patent Nr. 198603 und Chemiker-Zeit. XXXIII, (1909) S. 784.

ogle

echten der Vorgänge im Innern, um die Trockenstoffe eingeben und Temperaturmessungen vornehmen zu können, versehen. Von der Feuerung sind die Kessel durch eine Backsteinwand getrennt, so daß auch im Falle des Ueberschäumens des Oeles ein Schutz gegen Feuersgefahr geschaffen ist, dagegen werden mit den [illegible] die sich beim Kochen entwickelnden Dämpfe in wenig zweckmäßiger Weise in den Schornstein, der die Rauchgase der Feuerungen abführt, geleitet, denn die Gefahr liegt zu nahe, daß die Flamme den Inhalt eines Kochgefäßes in Brand setzt. Das Oel läuft den Kesseln aus den Lagerbehältern, die zu diesem Zwecke auf Mauerwerk in einiger Höhe über dem Erdboden aufgestellt sind, selbsttätig beim Oeffnen eines Hahnes zu. Einen Schnitt durch solchen Kocher gibt Zeichnung 12 wieder, die ohne lange Erörterungen alle wesentlichen Einzelheiten deutlich macht, um [illegible] auf die mit dem Kesselboden schleifenden Ketten aufmerksam gemacht werden, die zur Verhütung des Anbrennens und Entstehens von niedersinkenden schweren Substanzen, wie Bleiglätte usw., vorhanden sind. Auf dem Bilde 13 erblicken wir das Innere eines Oxydationsraumes; rechts und links des in der Mitte befindlichen Ganges hängen die Stoffbahnen, an denen das Leinöl oxydiert, während durch unten an Seitenstangen befindliche Tücher das Herumspritzen des niedertropfenden Oeles vermieden wird. Zwei [illegible] Laufgerüste mit Bretterbelag, von wo man zwei etwa aneinanderhaftende [illegible] vermittels eines Stockes oder dergleichen leicht getrennt werden können, schließen unsere Abbildung nach oben hin ab.

Verfahren zur Herstellung von Kunstleder.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Dr. Oscar Kausch, Berlin. (Schluß.)

Nach den Angaben der französischen Patentschrift Nr. 400258 (Mielon) wird Segeltuch auf eine Filzschicht oder zwischen zwei derartige Schichten mittels einer Kautschuklösung geklebt.

Futel lackiert Gewebe und vereinigt sie dann mit Fließen aus vegetabilischen oder animalischen Fasern (französisches Patent Nr. 407054).

Wiesenhotton behandelt die Gewebe mit einer viskose Kautschuk- (oder Oel-) Mischung unter Zusatz eines mineralischen Füllmittels, z. B. Zinkoxyd (britisches Patent Nr. 12687/1909). Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem älteren von Sackville (amerikanisches Patent Nr. 724616) lediglich dadurch, daß bei dem ersteren noch Kautschuk oder Oel in der Mischung vorhanden ist. Ein lederähnliches Produkt will Wanninger neuerdings dadurch gewinnen, daß er das Gewebe zunächst mit einer Kaliumbichromatlösung, nach dem Trocknen mit einem Gemisch von viskosen öligen und kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten mit fetten Metallsalzen und Alkali behandelt und erhitzt (amerikanisches Patent Nr. 926526). Baumwollgewebe überzieht Montford (amerikanisches Patent Nr. 928235) zunächst mit einem Gemisch von Nitrocellulose, Oel, Alkohol, Glyzerin, Terpentin, das auf einer Platte zum Erstarren gebracht wird, und trocknet es.

Einen als Lederersatz anzusprechenden Kautschukstoff gewinnt Moseley (D. R.-Patent Nr. 45653) dadurch, daß er eine oder mehrere Lagen paralleler Fäden und eine oder mehrere Lagen von Geweben durch Zusammenkleben mittels Kautschuklösung oder Harzlösungen miteinander verbindet. Ungefähr zu gleicher Zeit erfand Coete (britisches Patent Nr. 7967/1889) ein Verfahren zur Herstellung einer Ledermasse, das im wesentlichen darin bestand, ein Gewebe von reiner Florettseide mit Kautschuk zu imprägnieren. Ebenfalls Kautschuk verwendete zu dem besagten Zwecke Winkler (D. R.-Patent Nr. 64424), der gewirkte Stoffe mit einer von mineralischen Bestandteilen und Glyzerin durchsetzten Kautschukmasse überzog und durch Nadelwalzen porös machte. Auch der Lederersatz des D. R.-Patentes Nr. 68560 (Pantasote Leather Company) enthält Kautschuk oder Guttapercha und besteht aus vier übereinandergelagerten Schichten von grober Leinwand, dicker Gummimasse, feiner Leinwand und dünner Masse. Morrle brachte auf die mit Kautschuk imprägnierten, noch feuchten Gewebe je eine Lage eines faserigen (Abfall-) Materials und preßte nach dem Trocknen das Ganze (britisches Patent Nr. 17187/1905).

Gewebe aus verschiedenen Stoffen oder Papier wurden mit Kautschuk, Guttapercha in Gegenwart von Teer, Schwefelkohlenstoff, Schellack, Asphalt u. dgl. nach dem Verfahren von Wurbe (französisches Patent Nr. 321091) imprägniert, vulkanisiert und sodann mit einem Bindemittel aus Gummi, Kautschuk, Guttapercha, Schellack, Asphalt und venetianischem Terpentin behandelt.

Mit Korkmehl und Kautschuklösungen behandelt die Société Civile d'Etudes de l'Indéchirable Lirmann (französisches Patent Nr. 370616) Leinenbehälter, von denen sie mehrere mit Hilfe der letzteren zusammenklebt. Ebenfalls Korkmehl verwendet Villavnide (französisches Patent Nr. 313891) in analoger Weise. Mit Gerbsäure behandelte Eiweißstofflösungen dienen nach Vorschrift der französischen Patentschrift Nr. 378807 (Société Anonyme des Cuirs et Courroies d'Audenarde) zur Imprägnierung der Gewebe. Zu Verstärkungseinlagen für Schuhwerk soll das Produkt in erster Linie Verwendung finden, das die Schuhfabrik Brunndorf Gebrüder Kuechle (schweizerisches Patent Nr. 42533, französisches Patent Nr. 390922) durch Imprägnieren von Geweben, z. B. Steifleinen, mit dickflüssigem Celluloid herstellt.

Nach Rosenberg erhält man Lederimitationen dadurch, daß man ein Gewebe mit Kautschuk überzieht und letzteren vulkanisiert, dann mit einer Schicht eines Gemisches von Pflanzenöl, Schwefel, Terpentin, Benzol versieht und von neuem vulkanisiert (amerikanisches Patent Nr. 605627).

Meeie (amerikanisches Patent Nr. 837700) versieht ein Gewebe (Satin, Kanevas usw.) mit einer Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat und einem geeigneten, in Castoröl gemahlenen Pigment.

Poppe imprägniert Filze oder Gewebe mit Lanolinkitt, der gelatiniert und emulgiert worden ist, verjagt das Lösungsmittel und preßt die Masse (britisches Patent Nr. 8429/1900). Ebenfalls ein Gewebe nimmt Posener (britisches Patent Nr. 16525/1900) als Grundlage und taucht dieses zuerst in eine gefärbte Irischmooslösung, worauf er es trocknet, preßt und dann in eine Lösung von gekochtem, mit Harz versetztem Oel eintaucht, trocknet, glättet usw. Später verwendete er eine gefärbte alkalisch-kalkhaltige Leimlösung und gekochtes gefärbtes Oel (britisches Patent Nr. 16626/1900).

Außerordentlich dauerhaftes und geschmeidiges Kunstleder wollen S. und Ch. Fahrenhorst dadurch erzeugen, daß sie als Grundlage zwei ungleichartige Materialien, wie ein Gewebe und ein schwammiges netzartiges bzw. poröses Material, wie Watte, verwenden (D. R.-Patent Nr. 126614, [illegible]

Digitized by Google

Patent Nr. 5666, amerikanisches Patent Nr. 667770, britisches Patent Nr. 26596/1902.

Diese Materialien werden zusammen durch ein Salz- und Schwefelsäurebad geführt und dadurch unlöslich miteinander vereinigt; durch diese Behandlung wird das schwammige Material gleichzeitig in eine lederartige Masse verwandelt, während das Gewebe nicht angegriffen wird. Durch darauffolgendes Auswaschen der Säure und Ausfüllen der Poren der lederartigen Masse mit einer aus Glyzerin, Leinöl, Mehl und Dextrin bestehenden Mischung wird die Masse weich und geschmeidig; durch Pressen wird die Oberfläche des künstlichen Leders geglättet und eventuell mit Nachahmungen der Struktur der verschiedenartigen Lederarten versehen.

Später setzten die genannten Erfinder nur das schwammige bezw. zellige Material der Einwirkung des Säurebades und zwar unter genauer Regelung aus (D. R. Patent Nr. 143007, amerikanisches Patent Nr. 714791, österreichisches Patent Nr. 12446). Durch Pressen wird das noch feuchte Material mit dem Grundgewebe zu einer homogenen Masse vereinigt, wobei das die Oberfläche bildende Material entsprechend seinem Sättigungsgrade einen größeren oder geringeren Teil der Säure an das Grundgewebe abgibt.

Lederähnliche Massen für die Schuhfabrikation und für Treppen- und Fußbodenbelag werden dadurch erhalten (D. R. Patent Nr. 84994, amerikanisches Patent Nr. 586907 Liesener), daß man Cellulosefaser enthaltende und ähnliche Materialien, wie Baumwollen-, Papier- und Leinwandabfälle, zerkleinert, reinigt, in einem Halbstoff- und Ganzstoff-Holländer zu einer breiartigen Masse verwandelt und diese in Formen gießt. Die so erhaltenen Platten werden getrocknet, in eine Lösung von Kupferoxydammoniak gebracht, dann mit Lösungen von Aluminiumsalzen und Albuminoiden (Klauenstoff, Leim, Kleber, Blut) völlig durchtränkt und dann in eine Lösung von kieselsaurem Kali und endlich in eine solche von Chlorkalk gelegt. Es bilden sich hierbei Niederschläge, die sich mit der Masse der Platten innig vereinigen. Schließlich werden die Platten getrocknet und zwecks Wasserdichtmachung in eine Lösung von Harz in Schwefelkohlenstoff oder dgl. getaucht, dann wieder getrocknet und in einer hydraulischen Presse gepreßt.

Weiterhin besteht ein Verfahren von Lohn (britisches Patent Nr. 8106/98) darin, Holzbrei zu trocknen, in Flockenform überzuführen und nach Zusatz von Kautschuk, Kalk, Ruß und Schwefel auf die Vulkanisationstemperatur zu erhitzen.

Aus Holz stellte Wittkewehl (D. R. Patent Nr. 302963) einen Lederersatz in der Weise her, daß er das Holz in der Hitze eventuell unter Druck mit einer leimartigen Substanz imprägniert, die in bekannter Weise durch Behandeln mit formaldehydhaltigen Substanzen mit Aetzalkalien erhalten wird.

Auf diesem Wege wird neben der Erweichung des Holzes ein Ersatz für die interzellularen Substanzen geschaffen, der auch nach Entfernung des Alkalis und nach dem Trocknen den Verband der einzelnen Fasern verkittet, und zwar so, daß die einzelnen Fasern gegeneinander verschiebbar sind. Damit ist die frühere Herstellung lederartiger biegsamer Substanzen aus Holz (Behandeln von Holz mit Alkali unter Druck D. R.-Patent Nr. 9252) insofern verbessert worden, als nach dem vorbeschriebenen Verfahren ein nach dem Trocknen nicht brüchiges und sprödes, sondern elastisch bleibendes Produkt entsteht.

Holzpapier und Fettstoffe bilden die Bestandteile, aus denen nach der Erfindung Klein (D. R.-Patent Nr. 25887) ein gutes, wasserdichtes und der Einwirkung von Feuchtigkeit widerstehendes Leder für Schuhabsätze und Brandsohlen, Reisekoffer, Taschen usw. erhalten werden soll. Nach diesem Verfahren wird Leinöl mit $3^{1}/_{2}$% Silberglätte und wenig Rebenschwarz 5—6 Stunden ununterbrochen gut gekocht, damit die Masse kräftig fett wird. Den erhaltenen Fettstoff läßt man mehrere Tage lagern, versetzt ihn mit 2% Sikkativfirnis und bringt die so erhaltene Substanz in sehr heißem Zustande auf beide Seiten von aus gekochten Holzfasern hergestellten, flachen Pappen Platten, worauf man die so bestrichenen Platten so lange an der Luft trocknet, bis sie vollkommen hart geworden sind. Sodann werden die Platten zwischen zwei Eisenwalzen geschickt und dadurch gut satiniert. Es entsteht ein an dem Leder an Zähigkeit, Elastizität und Dichte ähnelndes Produkt. Um ihm noch das Aussehen von Leder zu geben, wird das Produkt auf beiden Seiten mit einem Ueberzug versehen. Letzterer wird in der Weise hergestellt, daß man die oben genannten Fettstoffe mit 2% Sikkativpulver und 3% präpariertem Terra di Siena etwa 3 bis 4 Stunden kochen läßt. Dieses Gemisch bringt man nach erfolgter Ablagerung in heißem Zustande auf die lederartige Masse auf und reibt diese nach dem Trocknen mit scharfen Bürsten ab.

Nach der Erfindung Thalepenns werden Holzplatten unter Zwischenschaltung eines elastischen Materials zusammengepreßt (britisches Patent Nr. 18730/1889).

Lake (britisches Patent Nr. 15937/1893) gewinnt Kunstleder durch Behandeln von Papier und Pergamentpapier mit Oelen, Fetten, Paraffin, Stearin oder Harzlösungen in der Hitze und unter Druck und eventuell mit einer Glycerin enthaltenden Dextrin-, Leim-, Kasein- oder dgl. Lösung.

Ebenfalls Papier verwendet Kemage (britisches Patent Nr. 19481/1893) zur Kunstlederproduktion und behandelt dieses nun mit einer Gelatinelösung und dann mit Gerbstoffen.

Als Grundmasse bei der Fabrikation von künstlichem Leder (Leatherette) verwendet die Oriental Leather and Leatherette Company Limited starkes langfaseriges Papier von gewünschter Dicke (D. R.-Patent Nr. 4976). Dieses Papier wird zuerst im Breizustande gefärbt und gebeizt und alsdann mit Hülfe einer schwachen Lösung von Schellack in Naphtaspiritus und bezw. oder Wasser (etwa 1 kg Schellack auf 4,5 l Spiritus oder Wasser) wasserdicht gemacht. Ein Zusatz von Glyzerin erhöht die Geschmeidigkeit des Papiers.

Das auf diesem Wege erhaltene Produkt wird nun mit einer Narbe versehen. Zu diesem Zwecke wird z. B. eine Haut von Marokko auf einem geeigneten Material (z. B. Schellack) abgedruckt, das auf einer starken Metallplatte aufgetragen ist. Nachdem so die negative Form der Haut erhalten worden ist, wird das nach obigem Verfahren erhaltene Fabrikat auf die Form aufgepreßt, die so erhaltenen Spitzen oder Narben der gepreßten Oberfläche werden hierauf geglättet, poliert, lackiert und mit einer dünnen Schellacklösung mittels Bürsten wasserdicht gemacht.

Nach der Vorschrift des österreichischen Patentes Nr. 2002 (Gutzmann) werden Papierabfälle mit einer Mischung von Asphalt, Terpentinöl, Eisenoxyd, Talg und Fichtenharz bei etwa 50° C getränkt, zwischen Walzen ausgepreßt und dann zu Sohlen oder Absätzen zugeschnitten.

Pappe bezw. Kartonblätter als Grundmasse wenden Lirenjoe und Berehetae an und bestreichen diese mit einem Gemisch aus Asphalt, Pech, Teer und etwas Harz auf ihren beiden Oberflächen (D. R.-Patent Nr. 179577, französisches Patent Nr. 343704, Zusatz Nr. 5326). Das Harz wird speziell zu dem Zwecke zu

Digitized by Google

gesetzt, um ein Schmelzen des Gemisches unter 100° zu verhindern und das künstliche Leder den verschiedenen Zwecken entsprechend herstellen zu können. Die so präparierten Blätter werden bei etwa 100° C getrocknet und durch eine Walze geführt, die eine innige Verbindung bezw. ein direktes Eindringen des Gemisches mit bezw. in die Blätter bewirkt. Zweckmäßig werden die Walzen mit Dampf geheizt, um das Eindringen des bituminösen Materials in die Poren der Blätter zu erleichtern. Damit man ein dichtes und widerstandsfähiges Leder erhält, wendet man am besten mehrere dünne aufeinandergelegte Kartonblätter an. Die mit Hilfe mehrerer Blätter erhaltenen Produkte sind sehr homogen, widerstandsfähig und geeignet, das natürliche Leder zu ersetzen. Es kann daher zu Schuhwerk, zur Herstellung von Sattelkissen, Schiffsbeschlägen und Panzerschutz Verwendung finden. Zwecks Herstellung von Riemenleder legt man zwischen die einzelnen Kartonblätter zweckmäßig Leinwand- oder Metall- oder dgl. Bänder ein.

Zu erwähnen ist hier noch das Ledersurrogat, das nach Angabe der Patentschrift Nr. 15181 (Lippold) aus vierkantig prismatisch und in gleichmäßiger Dicke zugerichteten Rohrstäbchen, die unter sich verleimt oder verkittet sind, und aus zwei aufgeleimten und aufgekitteten Gewebelagen besteht. Das Produkt ist spezifisch leichter als Naturleder und findet dort mit Vorteil Verwendung, wo möglichste Leichtigkeit und Dauerhaftigkeit verlangt wird. Später verband der genannte Erfinder die Rohrstäbchen mit Stahldrähten (britisches Patent Nr. 10569/1900).

Reinhardt benutzt Rohrstäbchen, auf die er auf einer oder beiden Seiten eine Pergamentpapierlage aufleimt und sodann mit einer Gewebeschicht versieht (österreichisches Patent Nr. 3945). Dieses Kunstleder versteift er durch Aufleimen von Rohrmatten auf einer oder beiden Seiten (österreichisches Patent Nr. 11552).

Das künstliche Leder von Dunw (britisches Patent Nr. 2172/1893) besteht aus abwechselnden Lagen von Canevas und dünnen Holzplatten, die mit Hilfe eines geeigneten Klebstoffes miteinander verbunden sind.

Lagen von Fäden aus Espartogras werden nach dem Verfahren Lippolds (britisches Patent Nr. 5762) kreuzweise übereinander gelegt, mit einem Klebstoff getränkt und gepreßt.

In ähnlicher Weise vereinigt Riedel (britisches Patent Nr. 14911/1897) Lagen aus Zellstoff, Leinen- und Baumwollfasern miteinander zu Kunstleder.

Als Grundlage für die Kunstledererzeugung wendet Meneedorfler die „Kelp“ genannten Meerespflanzen an, behandelt sie mit verdünnter Essigsäure, hierauf mit Wasser und alsdann mit einer verdünnten Alkalilösung, wäscht sie aus, trocknet sie und gibt einen Überzug von Glyzerin und Karbolsäure (britisches Patent Nr. 20488/1903).

Sodann hat Günther (französisches Patent Nr. 479094) Kautschuk und metallische Fasern verschiedener Art miteinander vereinigt und gepreßt.

Kaktuspflanzen werden nach Wright (amerikanisches Patent Nr. 902359) in der Weise auf Kunstleder verarbeitet, daß man Kaktusstücke u. dgl. mit Gerbsäure behandelt und trocknet.

Klinger (britisches Patent Nr. 16379/1897) stellt Asbest-Leder in der Weise her, daß man den zerteilten Asbest mit einer Kautschuklösung mischt und das Gemisch preßt.

Außer dem beschriebenen Verfahren hat man sich noch der folgenden bedient, um Kunstleder zu erzeugen. Wie wir sehen werden, verwenden die Erfinder im allgemeinen andere, als die bisher genannten Grundsubstanzen, um das gesteckte Ziel in möglichst einfacher und billiger Weise zu erreichen.

So hat Wolff (D. R. Patent Nr. 20483) vorgeschlagen, Baumwollsamenölrückstände, nachdem man sie (mit Wasser) gereinigt hat, mit Guttapercha oder Kautschuk unter Zusatz geringer Mengen Fett oder fettem Öl (Rizinusöl) sowie pulverförmiger Körper (Graphit, Zinnober, Baryt usw.) und Schwefel erwärmt.

Tierisches Eiweiß oder Leim oder Gelatine, Glyzerin und Öl werden nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 27503 (Bauer) unter eventuellem Zusatz von konzentrierter Kautschuklösung und Farbstoffen bei 40–70° gemischt, zu Platten gegossen und diese Platten mit Gerbstofflösungen (Lohe-Extrakten, Gerbsäure, Alaun) behandelt. Darnach werden die Platten getrocknet. Zwecks Herstellung wachstuchähnlicher Stoffe werden derartige Massen und mit solchen aber stark verdünnten Massen imprägnierte Gewebe aufgepreßt. Zur Herstellung der Platten werden zweckmäßig Flächen aus Porzellan, Glas, Stein verwendet und auf dieses die noch flüssigen Massen aufgegossen.

Nach einer Verbesserung dieses Verfahrens (D. R. Patent Nr. 28984, Bauer) werden die gehärteten Massen mit einer Lösung von 1 Teil Seife in 3 Teilen Glyzerin kräftig eingerieben, aufeinander geschichtet, 24 Stunden liegen gelassen und schließlich mit Fischtran oder dgl. mehreremal eingerieben. Hierdurch werden die Massen weich und geschmeidig.

Zum Ersatz von Leder, Linoleum, Kautschuk u. dgl. soll ferner die Masse dienen, die von ihren Erfindern den Namen „Stearnin“ erhalten hat und nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 48154 (Martiny & Grupe) hergestellt wird.

Darnach wird der von Stearinfabriken als Nebenprodukt gelieferte Stearinteer oder auch anderer Teer in warmem Zustande mit Korkpulver in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt und das Gemisch wieder heiß zwischen zwei oder mehreren Walzen oder Platten hindurchgepreßt, bis die Masse sich zusammenballt und die Konsistenz einer lederähnlichen Platte von 1–10 mm Dicke erhält, worauf die so erhaltenen Produkte sofort, d. h. ohne Abkühlung oder Trocknung mit aller Art Stoffen oder Geweben, die die Außenseite der herzustellenden Fabrikate bilden sollen, fest verbunden werden. Man kann natürlich auch derartige Produkte in trockenem abgekühltem Zustande auf einen beliebigen Stoff oder ein Gewebe aufkleben. Endlich können auch mehrere derartige Blätter oder Platten in noch feuchtem Zustande miteinander durch Zusammenkleben zu Blöcken für Faßspunde, Flaschenpfropfen, Schuhsohlen, Stiefelabsätze vereinigt werden.

Ebenfalls Teer (bituminösen) benutzt Blendy (D. R. Patent Nr. 49163) zur Herstellung von Kunstleder, indem er ihn (1 Teil) mit 1 Teil Asphalt, 1 Teil Kolophonium oder schwarzem Harz, 1 Teil Gips, 2 Teilen Guttapercha und 1/8 Teil Antimonsulfid (Schwefelantimon) in der Hitze zusammenschmilzt. Dann wird die Mischung gepreßt oder zu Tafeln ausgewalzt oder gegossen oder endlich in geeigneten Formen zu Schuhabsätzen oder anderen geeigneten Gegenständen gepreßt. Durch Ersatz des 4. Teiles der angewendeten Guttapercha durch Schwefel erzielt man ein härteres Endprodukt. Ein anderes hier in Betracht kommendes Verfahren Blendys besteht darin, daß ein trocknendes Öl (Rizinusöl) mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorid in eine konsistente Form gebracht und dann mit Trinidadasphaltpulver unter Erhitzen gemischt wird. Diese Mischung wird alsdann nach Zusatz eines Bestandteiles von Kautschuk, Schwefel und Kalk vulkanisiert (britisches Patent Nr. 13864/1890).

Collodiumwolle, die durch Kochen von Baumwolle in Schwefelsäure und Kalisalpeter hergestellt ist, dient auch der Erfindung der Firma Brüder Novotny (österreichisches Patent Nr. 8442) zur Her-

Digitized by Google

stellung von Kunstleder, diese Wolle wird mit Amylacetat, Aceton, Alkohol, Rüböl und Maracaibobalsam, Mastix, Storax liquidus und Kanadabalsam innig gemengt, mit einer Mineralfarbe versetzt und mit einem fetten nicht trocknenden Oel verrieben wird. In mehreren Schichten wird das Gemisch auf den lederähnlich zu machenden Stoff aufgetragen, getrocknet und vulkanisiert.

Eine zur Erzeugung von Kunstleder geeignete viskose Lösung erhält man nach Sadlon (österreichisches Patent Nr. 16053) dadurch, daß man im Zustande feiner Verteilung befindliche leimgebende Substanzen ohne Temperaturerhöhung unter zeitweiligem Umrühren mit verdünnten Aetzalkalien oder Schwefelalkalilösungen behandelt.

Thiele und Stenken nehmen Kautschuk, Knochenleim oder gemahlenen Koks oder [illegible] und versetzen diese mit Salpetersäure, Tanninlösung, Leinsamenöl, Glyzerin, Kalciumkarbonat, Kolophonium, Kampfer, Paraffin, Bichromat und Leim (britisches Patent Nr. 8960/05).

Eine lederähnliche, dehnbare Substanz erhält Schwarzenbach (britisches Patent Nr. 5937/1899) dadurch, daß er Stärke enthaltende Materialien in alkalischer Lauge unter Druck kocht, in diese Masse Fournierholz einbringt und ev. darin unter Druck kocht.

Sylvestre verwendet zur Herstellung von Kunstleder Gemische von Alkohol, Harz, Benzoë, Sandarak, Kautschuk und Leinöl (französisches Patent Nr. 360 152).

Fattinger erzielt künstliches Leder dadurch, daß er Lösungen oder Gemische von Chondrin (Knorpelleim) und Melasse, von [illegible] und Glyzerin, von Pottaschelösung, Dextrin, Palmöl, Klauenfett und Ledermehl und [illegible] von Vaselin und Paraffin zweckmäßig unter Kaliumbichromatzusatz je nach den gewünschten Eigenschaften der zu erzielenden Produkte in verschiedenen Verhältnissen mischt, in der Wärme die Mischung in Plattenformen walzt, welche Platten sodann unter Druck mit Schichten von mit Bichromat behandelten Faserstoffen vereinigt und nach dem Trocknen der Einwirkung einer Lösung von Formaldehyd, Wasser und Alkohol unterworfen werden (österreichisches Patent Nr. 28083, französisches Patent Nr. 374805, britisches Patent Nr. 3433/1907).

Ferner werden Gemische von Kautschuk oder Faktis, Magnesiumkarbonat, Magnesia, Zink[illegible], Zinksulfit, Schwefelantimon, Schwefelblumen und Kalk in der Hitze gemischt, in Formen gebracht und eventuell vulkanisiert (Teppet, französisches Patent Nr. 380 266 und 405 578 sowie Zusatz Nr. 11598.)

Nach der Erfindung Richters (D. R.-Patent Nr. 172 474, österreichisches Patent Nr. 22 825, Piesberger, britisches Patent Nr. 15629/1904) wird ebenfalls tierisches Eiweiß, insbesondere sogenannte Hautgelatine verwendet. Diese läßt man in kaltem Wasser aufquellen und löst sie alsdann in heißem Wasser. Diese Lösung wird sodann mit Glyzerin, fetten Oelen (Rizinus-, Oliven- oder verseiftes Mohnöl), sowie konzentrierter Kautschuklösung und einem Füllmittel (Barytweiß) tüchtig verrührt, bis eine innige, gleichmäßige Mischung der Bestandteile erzielt ist. Sodann preßt man auf eine glatte geschliffene Glasplatte eine Lösung von eventuell mit Farbstoff vermischtem Pyroxylin aus, so daß beim Erkalten ein dünnes Häutchen von Kollodium entsteht. Dieses Häutchen läßt man vollständig trocknen und fest werden, worauf man auf dieses Häutchen eine gleichmäßige Schicht der obigen Mischung und zwar in warmem Zustande aufbringt und dann die Masse langsam erkalten läßt. Hierdurch bildet sich eine gleichmäßige Schicht einer vor dem vollständigen Hartwerden einen plastischen Zustand annehmenden Masse, die durch gelinden Druck geknetet und ausgewalzt werden kann. Ist diese Gelatinemasse erkaltet, aber noch plastisch, so befreit man ihre Oberfläche durch Abtupfen mittels eines weichen Tuches sorgfältig von dem überschüssigen Wasser. Dann wird auf diese Gelatineschicht wieder eine Lösung des gleichen Pyroxylins [illegible] wie oben, aufgegossen, so daß sich beim Erkalten und Verdunsten der Lösung ein Kollodiumhäutchen über der Gelatineschicht bildet, so daß diese allseitig von einem Kollodiumhäutchen umschlossen ist. Nach mehrstündigem Stehen wird die ganze Masse von der Glasplatte abgehoben und zwischen warmen Tüchern sanft gepreßt. Endlich werden die Platten in eine [illegible]lösung hineingebracht. Kasein, Gelatine, Glyzerin, Schwefel, Paraffin, gekochtes Leinöl, Bleioxyd bilden die Bestandteile einer Masse, aus der Lebon (französisches Patent Nr. 385454) Holzmehl, Cellulose, Torf usw. mischt und preßt.

Corduanleder will Jörgensen in der Weise künstlich herstellen, daß er dünne Zink- oder Bleiblätter im Folioformat mittels gravierter Walzen preßt, dann mit einem Lack versieht und nach dem Trocknen die Vertiefungen der Blätter mit einer Mischung von Papierbrei, Leinöl, Kreide und Leim ausfüllt. Nach dem Trocknen bedeckt man die geglättete Seite mit nicht veränderbarem Papier, Geweben und dgl. und nimmt dann die Masse von der Form (französisches Patent Nr. 404725).

Referate.

Berichte aus der Kautschuk-Literatur. Bearbeitet von Dr. H. Loewen in Berlin.

Chute, H. O.: Die Entharzung von Kautschuk. (Ind. Rub. World 40, 277, 3[illegible], 351 [1909]).

Der erste Abschnitt behandelt allgemein unsere Kenntnisse über die Kautschuk-Harze an Hand der Literatur, der zweite beschäftigt sich mit einigen Patenten, die die Entharzung von Kautschuk zum Gegenstand haben. Ausführlicher wird über ein Patent des Verfassers berichtet, bei dem gleichzeitig mit der Harzextraktion auch Feuchtigkeit und mechanische Verunreinigungen entfernt und außerdem die Lösungsmittel zu 99% wiedergewonnen werden. (Abbildung d. App.) Als Extraktionsmittel dienen Methyl- und Aethylacetat, die Extraktion geschieht kontinuierlich. Der dritte Teil endlich untersucht die Eigenschaften der Harze von Pontianak (ge[illegible]) und [illegible] sie im Vergleich mit anderen Harzen (Kolophonium) und weist auf Verwendungsmöglichkeiten hin, [illegible] wenig bedacht ist, [illegible] sich auch in dem zum Teil recht niedrigen Preis der Harze ausdrückt). Den Schluß bildet der Hinweis, daß der Zweck der Harzextraktion aus Kautschuk eben nicht die Gewinnung von Harz, sondern die von reinem Kautschuk ist. L.

Schidrowitz, Philipp: Die Struktur des Rohgummis. (Vorläufige Mitteilung.) ([illegible] Journ. 37, [illegible] Koll. Zt. 4, 67 [illegible] Journ. Chem. Ind. 28, [illegible] [1909]).

In dünnen, auf verschiedene Weise hergestellten Kautschukblättchen beobachtete Verfasser bei 900facher und stärkerer Vergrößerung Kügelchen, ähnlich denen, die im Latex und in Kautschuklösungen unter dem Mikroskop erscheinen. Der Kautschuk [illegible]. Verfasser glaubt, daß die Kügelchen [illegible] weder bei der Koagulation desselben, noch bei der Auflösung des Kautschuks [illegible] werden, sondern daß sie sogar im festen Kautschuk fortbestehen. L.

Schidrowitz, P. und Goldsbrough, H. A.: Die Viskosität von Gummi und Gummilösungen mit besonderer Berücksichtigung der Beziehung zu der Stärke oder dem „Nerv“ von Rohgummi. (Vorläufige Mitteilung.) ([illegible] Journ. 37, 315 und Koll. Zt. 4, 2 [illegible] Journ. Chem. Ind. 28, [illegible] [1909]).

„Die vorliegende Mitteilung ist ein Bericht über einige Versuche, unternommen, [illegible] die Viskosität von Gummilösungen zu

Digitized by Google

bestimmen, 2. um festzustellen, ob eine allgemeine Beziehung zwischen der (in Lösung untersuchten) Viskosität von Gummi und dessen Stärke oder „Nerv" besteht und welcher Art diese Beziehung sei, und 3. um, falls die Versuche unter 2. ein positives Resultat ergeben sollten, eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, den Gummi-„Nerv" entweder ganz oder zum Teil durch Viskositätsmessungen zu bestimmen."

Zu 1. ist das Versuchsergebnis in Tabellen und einer graphischen Darstellung niedergelegt. Die Frage 2. darf wahrscheinlich bejaht werden; Punkt 3. scheint noch nicht in Angriff genommen zu sein.

(Referent möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß aus Beobachtungen an ¼, ½ und 1%igen Lösungen die Viskosität von „100%iger Lösung", d. h. vom reinen Kautschuk, zu extrapolieren — wie Verfasser tut — doch mehr als gewagt erscheint.) L.

Woudstra, H. W.: Ueber die Viskosität und die Koagulation von Kautschuklösungen. (Koll. Zt. 5, 31 [1909].)

Verfasser beobachtete an klaren, filtrierten Kautschuklösungen in Toluol, daß sie in der Wärme (bei 15°, schneller bei 36°) sich allmählich trüben, opaleszieren und schließlich Flocken absetzen. Ferner konstatierte er, daß die innere Reibung von Kautschuklösungen (ebenfalls in Toluol) mit der Zeit abnimmt; die Versuchsdaten sind in einer graphischen Darstellung wiedergegeben. L.

Rinder, Josef: Ein photographisches Verfahren mit Kautschuk. (Gummi-Ztg. 23, 635 [1909].)

Kurze Orientierung über die als „Asbeu-Verfahren" bekannte photographische Vervielfältigungsmethode, die sich der Lichtempfindlichkeit einer Asphalt-Kautschukmischung bedient. L.

Rinder, Josef: Die Elektrizitätsempfindlichkeit des Kautschuks. (Gl.-Ztg. 23, 493 [1909].)

Der Kautschuk zeigt bei der Einwirkung elektrischer Funken oder stiller elektrischer Entladung ähnliche Erscheinungen wie bei der Belichtung. L.

Frank, Dr. Fritz: Internationale Vereinigung zur Festlegung der physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden für Kautschuk. (Gl.-Ztg. 23, 481 [1909].) L.

Edmondoll, Dr. Fritz: Kautschukkulturen in Zentralafrika. (Gl.-Ztg. 23, [illegible] [1909].)

Jacobsohn, Dr. Felix: Jahresbericht über die im Jahre 1908 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der Kautschuk etc.-Chemie. (Gl.-Ztg. 23, 739 [illegible] 811 [1909].) L.

Edmondoll, Dr. Fritz: Beitrag zur Frage über die Präexistenz des Kautschuks im Latex. (Gl.-Ztg. 23, 809 [1909].)

Neu und überraschend ist die Beobachtung, daß die Milch gewisser wilder Lianen beim Eintrocknen von fertigem Kautschuk spontan erstarrt, vergleichbar dem Kristallisieren einer übersättigten Lösung beim Impfen. Auch Latices von Hevea, Kickxia, Manihot zeigen die Erscheinung, wenn auch weniger auffallend. Verfasser möchte daraufhin die Kautschukbildung bei der Koagulation mehr als physikalischen, nicht als rein chemischen Vorgang betrachten. L.

Schidrowitz, Dr. Ph.: Die Viskosität von Kautschuk und Kautschuklösungen. (Gl.-Ztg. 23, [illegible]03 [1909].)

Berichtigung zu der im Journ. Soc. Chem. Ind. (15. I. 1909) (s. Ref. auch Koll. Zt. 4, [illegible]) erschienenen Arbeit. Ablehnung der von Axelrod (Gl.-Ztg. 19, 1053, 20, [illegible]85 [1905]) angestellten Versuche über die relative Zähflüssigkeit von Kautschuklösungen als „Viskositätsmessungen". L.

Axelrod, Dr. S.: Ueber Viskosität von Kautschukquellungen. (Gl.-Ztg. 23, 81[illegible] [1909].)

Prioritätsanspruch und Polemik gegen Schidrowitz' Ausführungen in der Gl.-Ztg. (s. Referat). Verf. hält an der Deutung und Bewertung seiner Arbeit von 1905 als erster Viskositätsmessung fest und stellt weiteres Material über den Zusammenhang von Viskosität der Lösung und Qualität des Kautschuks in Aussicht. L.

Axelrod, Dr. S.: Ueber die Chloralhydratmethode. (Gl.-Ztg. 23, 848 [1909].)

Zur Bestimmung von Kautschukharzen ist die Methode unbrauchbar. L.

Schulte im Hofe, Dr. A.: Kickxia-Anzapfungen in Kamerun. (Gl.-Ztg. 23, 877 u. 914 [1909].)

1. Die verschiedenen Zapfmethoden.
2. Milchertrag pro Baum. L.

Frank, Dr. F. u. Marckwald, Dr. E.: Die Chloralhydratmethode. (Gl.-Ztg. 23, 9[illegible] [1909].)

Verfasser kommen zu demselben Schluß wie Axelrod (s. Ref.). L.

Dr. Frank und Dr. Jacobsohn: Ueber die Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in vulkanisierten roten Gummiwaren. (Gl.-Ztg. 23, 1012 [1909].)

Quecksilber und Antimon werden, nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure und Kaliumchlorat, als Sulfide gefällt und gewogen. L.

Jacobsohn, Dr. F.: Ueber die Analyse des Goldschwefels. (Gl.-Ztg. 23, [illegible].)

Ergänzende Notiz zu einem Artikel Gl.-Ztg. 22, 188. L.

Budde, Th.: Ueber ein neues Verfahren, den gebundenen Schwefel im vulkanisierten Kautschuk zu bestimmen. (Gl.-Ztg. 23, 1143 [1909].)

Das Verfahren beruht auf der Behandlung des Kautschukmaterials mit Brom. L.

Golombek, Wilhelm: Ersatzmaterialien für Hartgummi. (Gl.-Ztg. 23, 1312 [1909].)

Verfasser gibt eine Uebersicht über die in der Elektrotechnik zur Verwendung gelangenden Ersatzmaterialien für Hartgummi und über ihre Eigenschaften. Besprochen werden: Ambroin, Galalith, Vulkan-Fibre, Celluloid, Porzellan, Vulkan-Asbest, Stabilit, Eisengummi. L.

Harries, C. und Rimpel, H.: Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid. (Gl.-Ztg. 23, 1370 [1909].)

Eine experimentelle Nachprüfung der Methode von Budde (Gl.-Ztg. 21, 1205 [1907]) ergab, daß diese viel zu niedrige Werte liefert; die Fehlerquelle konnte nicht genau bestimmt werden. Einstweilen ist die Anwendung der Methode zu widerraten. L.

Wachter, H.: Die Fabrikation der Gummidrähte und Kabel. (Gl.-Ztg. 23, 1461, 1492, 1525, 1594, 1627 [1909]; 24, 9, 41, 106, [illegible], 176, 244, 278, 319, 392, 423, 456, 523, 589, 641, 667, 704 [1909 und 1910].)

Der große Umfang der Arbeit, die durch Figuren und Tabellen erläutert ist, macht eine erschöpfende Wiedergabe unmöglich. L.

Frank, Dr. F. und Marckwald, Dr. E.: Beiträge zur Analyse von Kautschukwaren. (Gl.-Ztg. 23, 1522 [1909].)

Verfasser prüfen das Verfahren von Hinrichsen und Manasse, die mineralischen Bestandteile der Kautschukwaren durch Aufschließen mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu bestimmen, und kommen zu dem Schluß, daß es selbst nach einigen von ihnen angegebenen Modifikationen kaum zu empfehlen ist. L.

Hübener, Gerhard: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gl.-Ztg. 23, 1598 [1909].)

Verfasser kommt zu dem entgegengesetzten Schluß wie Harries und Rimpel (Ref.), daß nämlich die von diesen Autoren nach der Nitrositmethode erhaltenen Werte zu hoch, die mit der Brommethode aber richtig sind. L.

Budde, Th.: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gl.-Ztg. 24, 4 [1909].)

Die Arbeit wendet sich gegen Harries und Rimpel (s. Ref.) und kommt zu dem Schluß „1. daß die Tetrabromidmethode Ergebnisse liefert, die mit der Wirklichkeit übereinstimmen oder ihr doch sehr nahe kommen, und „2. daß die Einwände von Harries und Rimpel gegen das Tetrabromidverfahren noch sehr der Nachprüfung bedürfen." L.

Frank, Dr. Fritz: Beitrag zur Klärung der Frage der Ursache des Klebrigwerdens von Rohgummi. (Gl.-Ztg. 24, 39 [1909].)

Als Ursache des Klebrigwerdens sieht Verfasser „mechanische Einflüsse" an, wie Druck, Wärme, Licht. Da eine klebrige Stelle die ganze Kautschukmasse allmählich verderben kann, so kann auch ungenügende Polymerisation des Kautschuks bei der Koagulation als Veranlassung des Klebrigwerdens angenommen werden. In diesem Sinne interpretiert Verfasser auch die Versuche von Spence (Koll.-Ztg. 4, 70). Zum Schluß werden einige Schutzmittel angeführt. L.

Frank, Dr. Fritz: Zwecke und Ziele wissenschaftlicher Arbeit für die Kautschuk-Industrie. (Gl.-Ztg. 24, 138 [1909].)

Es wird eindringlich auf das Fehlen systematischer Untersuchungen, und auf das Interesse der Industrie an solchen hingewiesen. L.

Spence, Dr. D.: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. Einfluß des Proteins bei der Bestimmung. (Gl.-Ztg. 24, 212 [1909].)

Die Arbeit behandelt die Gewinnung von Eiweiß aus Latex und die Reaktion desselben mit Brom. Ueber den Einfluß des Proteins bei dem Tetrabromidverfahren kann indes noch nichts Definitives gesagt werden, solange aber glaubt der Verfasser ernsten Widerspruch gegen das Verfahren erheben zu müssen. L.

Hübener, Gerhard: Ueber heißvulkanisierten Kautschuk. (Gl.-Ztg. 24, 2[illegible]3 [1909].)

I. Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Vulkanisationsschwefels in heißvulkanisierten Gummiwaren. Das ältere Verfahren (Chem.-Ztg. 1909 Nr. 19) litt an Schwankungen, die sich bei Anwesenheit schwerlöslicher Sulfate in der Mischung ergaben. Sie werden beseitigt durch Bestimmung des Gesamtschwefels mit Ausnahme der schwerlöslichen Sulfate nach Behandeln der Substanz erst mit konz. Salpetersäure, dann mit Brom, beides in der Hitze. Der „freie" Schwefel wird wie früher nur durch Bromieren bestimmt, der Vulkanisationsschwefel ergibt sich aus der Differenz.

II. Beitrag zur Aufklärung der Erscheinungen bei der Heißvulkanisation. Im Anschluß an die Arbeit von Hinrichsen und Stern (Chem.-Ztg. 1909, S. [illegible]36) wurden einige Vulkanisationsversuche mit technischen Hartgummimischungen (die enthielten außer Kautschuk und Schwefel 40—50% andere genannte Bestandteile) rechnerisch gewertet; ebenso werden aus Sterns Versuchen rechnerische Schlüsse gezogen. L.

Axelrod, Dr. S.: Beitrag zur Erklärung des Vulkanisationsprozesses. (Gl.-Ztg. 24, 352 [1909].)

Im wesentlichen soll der Einfluß der Vorbehandlung des Rohkautschuks auf den Verlauf der Vulkanisation untersucht werden. Ein Teil von gewaschenem Rohkautschuk wurde ½ Stunde einer Temperatur von 120° ausgesetzt; danach zeigt eine 5%ige Benzollösung dieses Materials fast nur die halbe Viskosität wie die gleichstarke des unbehandelten Produktes. Von beiden Proben wurden nun Mischungen mit 10% Schwefel hergestellt und Muster in der gleichen Form gleichzeitig vulkanisiert; bei dem vorbehandelten Material hatte die Dehnung auf Kosten der Festigkeit zugenommen. Eine zweite Versuchsreihe, bei der das Produkt durch die Wärme und mechanische Bearbeitung auf der Knetwalze beeinflußt war, ergab, daß das Schwefelbindungsvermögen, d. h. die Geschwindigkeit

Digitized by Google

der Schwefelbindung durch die Vorbehandlung bedeutend wächst. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Schwefeladdition hatte schon Weber Versuche gemacht und dabei Kurven erhalten, die eigentümliche Knicke aufweisen. Verfasser erklärt dies so, daß bei der Heißvulkanisation zwei Prozesse parallel laufen, eine Depolymerisation des Kautschuks durch die Wärme und eine Polymerisation durch den Einfluß des Schwefels. — Für die kalte Vulkanisation nimmt Verfasser eine ähnliche Erscheinung an. L.

van den Kerckhove, G.: Ueber afrikanischen Plantagenkautschuk. Gummi-Ztg. **24**, 353 und 427 (1909).

Botanische Studie. L.

Spence, Dr. D.: Ueber einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache des Leimigwerdens von Rohgummi. (Uebersetzt und teilweise ergänzt von Dr. Werner Esch (Hamburg)). Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 4, [illegible] (1909).

Als Ursache des Leimigwerdens von Rohgummi kommen weder Bakterien noch Enzyme direkt in Betracht. Hingegen beobachtete Spence bei Untersuchungen über den Einfluß des Koagulationsmittels auf die Eigenschaften des resultierenden Kautschuks, daß die mit geringen Mengen Schwefelsäure erhaltenen Produkte allmählich Zugfestigkeit und Elastizität verloren und schließlich stark klebrig wurden. Die systematische Untersuchung von Parallelproben aus sterilisiertem Latex von Funtumia elastica, deren eine nach Zusatz von ca. 0,1% Schwefelsäure, die andere nur mit Alkohol koaguliert war, ergab, daß das unter Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene Produkt dem andern, sonst ganz gleich behandelten in seinen physikalischen Eigenschaften weit nachstand, daß aber die Ausbeute aus gleichen Mengen Latex, der Harzgehalt der Produkte, die quantitative Zusammensetzung (Gehalt an C, H, O) und die Bromadditionsprodukte miteinander übereinstimmten. Der Unterschied der physikalischen Eigenschaften trat am deutlichsten bei der Prüfung gleich konzentrierter Lösungen der Proben im Viskosimeter zutage; die Ausflußzeiten verhielten sich wie [illegible] (normales Produkt) zu [illegible] (Schwefelsäure-Produkt). Spence folgert hieraus, daß nicht gewöhnliche chemische Reaktionen, sondern Aenderungen des physikalischen — vielleicht auch des chemischen — Aggregatzustandes das Leimigwerden hervorgerufen, deren Ursachen noch unbekannt sind. — Spence schließt mit den Fragen, wie das Leimigwerden die Schwefelaufnahme bei der Vulkanisation beeinflußt, und wodurch das Leimigwerden von vulkanisierten Produkten bewirkt wird, da schon geringe Mengen Schwefelsäure das Verderben vulkanisierter Waren bewirken. L.

Ditmar, R.: Die Kautschuk-Chemie im Jahre 1908. (Kritischer Jahresbericht über Fortschritte der Kautschuk-Chemie im Jahre 1908.) Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 5, [illegible] (1909). L.

Bing, Kal.: Ueber freiwillige Veränderungen von vulkanisiertem Kautschuk. Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 4, 232 (1909).

Auf Grund einer Reihe von Versuchen, ausgeführt zum Teil mit technischen Materialien, zum Teil mit eigens zu dem Zweck hergestellten Produkten aus reinem Para-Gummi, kommt Bing zu folgenden Resultaten: Vulkanisierter Kautschuk kann mit der Zeit — je nach seiner Zusammensetzung — hart oder leimig werden. In beiden Fällen ist an seiner Oberfläche saure Reaktion nachzuweisen, die von gebildeter Schwefelsäure herrührt. Die Gegenwart gewisser Stoffe, besonders von Kupfersalzen, beschleunigt das Leimigwerden. Bei trockenem Aufbewahren an der Luft gehen ursprünglich leimige Stücke in harte, spröde Krusten über; es scheint zwischen Leimig- und Hartwerden ein gewisser Zusammenhang zu bestehen. Auch Rohgummi zeigt nach längerem Lagern saure Reaktion; damit dürfte die Abnahme der Lösungsfähigkeit von Rohgummi mit der Zeit zurückzuführen sein. — Ohne bindende Schlüsse aus seinen Versuchen ziehen zu wollen, betont Bing, daß wenigstens sekundär Oxydationswirkungen bei den fraglichen Vorgängen eine Rolle spielen müssen. L.

Frank, Fritz, und Marckwald, Ed.: Das Leimigwerden des Rohgummis. Einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache dieser Erscheinung. Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 5, 189 (1909).

Die Verfasser konnten — entgegen den von Spence (siehe obiges Referat) — einen ungünstigen Einfluß bei der Koagulation des Latex (von Kickxia) mit Schwefelsäure nicht beobachten. Sie erhielten bei verschiedenen Koagulationsmethoden gute Produkte, die sich auch gut kalt und heiß vulkanisieren ließen. Die Resultate von Spence führen Verfasser auf dessen Versuchsbedingungen zurück, bei denen die Koagulation ohne die notwendige Polymerisation des Kautschukmoleküls vor sich gehen soll. Geringe Mengen des ungenügend polymerisierten klebrigen Kautschuks sollen auch, besonders in der Wärme und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, imstande sein, ein gutes Produkt zu verderben, sogar noch nach der Vulkanisation. Von diesem Standpunkt wenden sich die Verfasser auch gegen Bing (siehe das Referat), dessen Versuchsergebnisse [illegible] Auffassung [illegible] sollten, daß Schwefelsäure die Ursache des Leimigwerdens von verarbeitetem oder regeneriertem Kautschuk sein könne. L.

Bing, K.: Das Leimigwerden des Rohgummis. Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 5, 260 (1909).

An die Arbeit von Frank und Marckwald (siehe Referat) bemerkt Verfasser, daß er in erster Linie das Auftreten von Schwefelsäure parallel mit der freiwilligen Veränderung des vulkanisierten Kautschuks konstatiert habe. Hingegen habe er absichtlich vermieden, weitere Schlüsse über die Ursachen der fraglichen Erscheinungen zu ziehen, als daß Oxydationsvorgänge eine Rolle spielen müssen. L.

Fox, C. P.: Die „Häutchen-Probe" (film test) für Rohgummi. Ind. Rub. Journ. **37**, 25 u. 97 (1909).

Herbert Wright erwähnt in seinem Buch „Hevea brasiliensis" (S. 163) Experimente von Dr. Joseph Torrey, die eine einfache Bestimmung von Rohgummisorten ermöglichen sollen. Man läßt einige Tropfen einer Lösung von 5 g des zu prüfenden Materials in 100 ccm Petroleumnaphtha (Sdp. 60°—90° C) auf einer weißen Unterlage verdunsten; das zurückbleibende Häutchen zeigt dann eine für die einzelnen Rohgummisorten charakteristische Struktur. Es müßte sich also die Herkunft jedes Rohgummis leicht bestimmen lassen. Fox fand nun in einer großen Reihe von Versuchen mit den verschiedensten Kautschuken, daß dies nicht zutrifft, daß man vielmehr durch Variation der Bedingungen aus ungleichen Gummiproben ganz ähnliche „Films" erhalten kann, deren Habitus also nicht für eine bestimmte Sorte spezifisch ist. L.

Chute, H. O.: Gummi-Ersatzmittel und plastische Massen. India Rub. World **40**, 381 (1909).

Kurze, populär gehaltene Uebersicht über Kautschukersatzstoffe: Faktisse, dargestellt aus „trocknenden" Oelen und Schwefel oder Chlorschwefel, und plastische Massen: Collodium (verschiedene Cellulose-Nitrate), Viscose (Sulfocarbonat-Cellulose), Chromgelatine, Produkte aus Leim und Formaldehyd, Caseinprodukte. Teer, Asphalt, Pech etc. sind nur Zusatz-, nicht Ersatzmittel für Gummi. L.

Patentbericht.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 215299 Kl. 39b vom 6. 4. 04. Hans [illegible] in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer [illegible] Masse. Man löst lufttrockenes Kasein (50 Teile) in wässeriger Boraxlösung und setzt dieser Lösung in Wasser aufgeschwemmte Stärke (50 Teile) hinzu, so daß bei Anwendung der entsprechenden Mengen Wasser ein dicker Brei entsteht, in den man geschmolzenes Paraffin (7—10 Teile) und mit 1½ ihres Gewichtes (0,25 Teile) vermischte Gelatine (2 Teile) einrührt. Endlich setzt man zu dem Gemisch eine entsprechende Menge (15—20%) α-Naphtholsulfosäure und einen erforderlichen Farbstoff zu. Dann wird die ganze Masse zu Platten ausgewalzt und eventuell durch Einlegen in Spiritus völlig entwässert. Die entwässerte Masse wird dann mit essigsaurer Tonerde behandelt. K.

D. R.-Patent Nr. 225277 Kl. 39b vom 14. 10. 08. (Zusatz zum Patent Nr. 214399.) Elastische Radreifenfüllung [illegible] G. m. b. H. in Braunschweig. Verfahren zur Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifungen, [illegible] Kissen und dgl. Gemische von Colloidstoffen vegetabilischer und animalischer Herkunft werden in Glycerin gelöst und der Lösung Salicylsäure, Tannin, Lysoform und eventuell Hexamethylentetramin zugesetzt. Die entstehenden Massen sind sowohl für leichte, als auch schwere Fuhrwerke verwendbar. Durch geeigneten Farbstoffzusatz kann man der Masse auch jede gewünschte Färbung verleihen. K.

D. R.-Patent Nr. 214887 Kl. 39b vom 5. 8. 09. Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers, V. St. A. Isolationsmaterial. Das neue Isolationsmaterial besteht aus dem unlöslichen und unschmelzbaren Kondensationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd und Wärmeleitern, wie Metall, Graphit u. dgl., welch letztere in Form von Körnern, Pulver oder zusammenhängenden Flächen (Ringe, Segmente, Draht, Drahtgewebe und Stücke) der Masse einverleibt werden. K.

Kl. 39b. D. R.-Patent Nr. 22[illegible]208 vom 20. 6. 09. Dr. Wilhelm [illegible] in Berlin und Ernst [illegible] in Leipzig-[illegible]. Verfahren zur Herstellung einer [illegible] Masse. Einer Mischung aus Viskose und Füllmitteln, wie Schwerspat, Infusorienerde, setzt man Kolophonium oder Asphalt in zerkleinerter Form oder auch Teer zu und verarbeitet das Gemenge in heizbaren Knetmaschinen zu einem homogenen Produkt. K.

Kl. 39b. D. R.-Patent Nr. 228639 vom 5. 2. 190[illegible]. Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von unlöslichen, unschmelzbaren und als plastische Massen verwendbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Die Phenole werden in Gegenwart neutraler oder alkalisch reagierender Salze (Kaliumchromat, neutrales Natriumsulfit, Ammoniumsulfid, Natriumthiosulfat, Trinatriumphosphat, Natrium[illegible], Natrium-, Kalium-, Ammoniumcarbonat oder Natriumacetat) als Kondensationsmittel in der Weise mit Formaldehyd behandelt, daß man die Phenole mit mehr Formaldehyd oder mit mehr kondensierend wirkendem Salz oder mit mehr Formaldehyd und Kondensationsmittel erhitzt, als zur Bildung der in gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen derartigen Kondensationsprodukte erforderlich ist. K.

Kl. 39b. D. R.-Patent Nr. 228705 vom 24. 3. 09. Société française de la Viscose in Paris. Verfahren zur Herstellung einer [illegible] Cellulose-Kautschukmischung. Viskose wird mit Kautschuk innig vermischt, die Lösung nach den zur Abscheidung von Cellulose aus Viskose gebräuchlichen Verfahren koaguliert und der von der Lösung abgetrennte Niederschlag gegebenenfalls mit Vulkanisierungsmitteln behandelt. K.

Digitized by Google

D. R.-Patent Nr. 226 [illegible] Kl. 39d vom 22. 4. 1909. Sally Liesener in Südende b. Berlin. Verfahren zur Herstellung einer isolierenden und wasserdichten Masse. Eine innige Mischung von Wasserglas und Asphalt wird mit Kieselgur zu einer homogenen Masse verarbeitet, dann werden dieser Masse wolframsaures und phosphorsaures Natrium und Dextrin in wenig Wasser gelöst zugefügt und das Ganze gut durchgerührt, alsdann getrocknet und gemahlen. Die pulverisierte Masse kann in jede beliebige Form gepreßt werden. K.

D. R.-Patent Nr. 228858 Kl. 39b vom 24. 4. 1908. [illegible] in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer sowohl als Isoliermittel oder auch als Füllmittel für Kautschuk brauchbaren Masse. Metallnaphthenate oder Metallsalze der Substitutions- und Additionsprodukte der Naphthensäuren (z. B. der Chlorderivate) werden allein oder in Mischung mit Naphthensäureglyceriden, Naphthensäure, Mineral- oder anderen Oelen (z. B. Rizinusöl, Leinöl) oder freien Fettsäuren eventuell unter Zusatz von Harz mit natürlichem oder vulkanisiertem Kautschuk gemischt. K.

D. R.-Patent Nr. [illegible] Kl. 39b vom 10. 6. 1909. Dr. Fritz Lehmann in [illegible] und Dr. Arthur [illegible] in Zwingenberg, Hessen. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes aus Sojabohnenöl. Sojabohnenöl gegebenenfalls unter Zusatz eines anderen Oeles wird bei 60—100° mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,14 bis 1,40 behandelt und sodann der Einwirkung von Alkali, vorzugsweise bei 60—150° unter erhöhtem Druck, ausgesetzt. Der auf diesem Wege erzeugte kautschukähnliche, sehr zähe und elastische Körper kann durch mechanische Behandlung in jede beliebige Form gebracht werden. Will man ein hartgummiähnliches Produkt erzeugen, so erhitzt man die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sojabohnenöl erhaltene kautschukähnliche Masse nach dem Vermischen mit Schwefel auf höhere Temperaturen. K.

D. R.-Patent Nr. 228888 Kl. 31b vom 3. 9. 1908. Anna Weder geb. Deutmann in Cöln a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Fußbodenbelages. Man erhitzt Viskoselösung nach Zusatz beliebiger Füllstoffe als Frucht- und Stärkemehl und trägt die so erhaltene Masse auf die mit einer Mischung von Viskose und Mehl bestrichenen Fußböden auf. K.

D. R.-Patent Nr. 229[illegible] Kl. 39b vom 11. Jan. 1906. Dr. Meyer Wildermann in London. Verfahren zur Zerlegung von Rohkautschuk in wertvolle und minderwertige Anteile. Man verwendet zur Zerlegung des Rohkautschuks ein Gemisch von Lösungsmitteln, von denen eins für sich allein den Kautschuk, das andere für sich allein die Begleitharze löst und richtet dabei das Gemisch so ein, daß neben den Harzen ein vorher zu bestimmender Teil des Kautschuks selbst mit aufgelöst wird. Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, durch das gekennzeichnete Lösungsgemisch nicht nur die Harze allein, sondern auch einen Teil des eigentlichen Gummipolyprens zu lösen, um dem Lösungsmittel dadurch in verhältnismäßig kurzer Zeit den Zutritt zu dem Innern des Gummis zu verschaffen, ohne dabei jedoch den Hauptbestandteil des Gummis aufzulösen, wobei das Lösungsmittel in seiner ursprünglichen Zusammensetzung erhalten bleibt und deshalb im Kreisprozeß für weitere Verwendung benutzt werden kann. K.

Britisches Patent Nr. 11361/1910. Französisches Patent Nr. 415280. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung gegossener oder auf anderem Wege geformter Körper aus Celluloseestern. Celluloseester, insbesondere Celluloseacetat, wird in einem Gemisch von Pentachloräthan und Alkohol gelöst und die erhaltene Lösung wird auf Platten gegossen zwecks Herstellung dünner Häutchen (Films). Man kann auch das Acetat mit einem derartigen Gemisch anfeuchten und nach mehreren Stunden kneten und pressen. K.

Britisches Patent Nr. 15290/1909. H. Wallace und G. A. Morton in [illegible]. Herstellung von künstlichem Kautschuk. Das Isopren, seine Homologe oder solche enthaltende Mischungen werden der Einwirkung bestimmter aus dem natürlichen Kautschuk gewonnener Bazillen oder der mit ihrer Hilfe erzeugten Enzyme unter Luftabschluß ausgesetzt (bei 40°) und gehen dabei (zuweilen erst nach mehreren Monaten) in Kautschuk über. Gewisse Kulturmedien beschleunigen den Prozeß wesentlich. K.

Britisches Patent Nr. 16414/1909. Hermann Hey[illegible], Alexander [illegible] und Karl Glaser in Wien. Zelluloid-Ersatz und Verfahren zu seiner Herstellung. Man mischt Leim, Gelatine oder ein anderes animalisches Eiweiß mit einer Lösung von Carragenmoos, gibt eine geeignete Säure (z. B. Essigsäure) und Alkohol hinzu und härtet das Gemisch mit Formaldehyd oder dgl. Das auf diesem Wege erhältliche Produkt besitzt die gleiche Transparenz, Festigkeit und Bearbeitungsfähigkeit wie Zelluloid, vermag sich aber nicht zu entzünden. K.

Britisches Patent Nr. 21609/1909. [illegible] in London. Herstellung von Blöcken oder Platten aus Torf. Gemahlener Torf wird im Gemisch mit gemahlenem Seegras erhitzt, mit Dampf befeuchtet und gepreßt. K.

Französisches Patent Nr. 12335 (1. Zusatz zu Patent Nr. 396766) vom 16. 3. 10. Anna [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse für Hauswände, elektrische Anlagen u. dgl. Man löst in der Wärme Gummi in Leinöl und mischt die Lösung mit Petroleum und Steinkohlenteer. Hierauf fügt man zu dieser Mischung einen Firnis, der aus einer Leinölabkochung von Gummi oder Harz und Zinkoxyd oder Kalk, Bariumsulfat, Soda oder Pottasche hergestellt ist. Die so erhaltene Masse ist in verschiedenen Mengenverhältnissen mit allen Zementsorten, Kalk, Gips und anderen Bindemitteln mischbar, die er isolierend, undurchdringlich und unempfindlich gegen Säuren und Atmosphärilien macht. K.

Französisches Patent Nr. 12358 (1. Zusatz zum Patent Nr. 412797). Arthur Eichengrün. Verfahren zur Herstellung von Acetylcelluloselösungen und celluloidähnlichen Massen. Man erhält auch in der Kälte dauernd bleibende Acetylcelluloselösungen, die sich zu rissefreien Ueberzügen auf Papier, Holz, Geweben, Metallen usw. verwenden lassen, dadurch daß man konzentrierte Lösungen von Acetylcellulose in Alkohol und Kohlenwasserstoffen mit Aceton oder Wasser (Glycerin o. dgl.) versetzt. Mit diesen Lösungen lassen sich die verschiedensten Stoffe ohne Anwendung von Druck oder Hitze überziehen. K.

Französisches Patent Nr. 12300 (1. Zusatz zum Patent Nr. 411307). General Caoutchouc Company Limited. Verfahren und Apparat zum Trennen des Kautschuks von den ihn begleitenden Harzen. In einem Schaukelapparat wird der Kautschuk mit den erforderlichen Harzlösungsmitteln behandelt und der Abfluß der Flüssigkeit beim Dekantieren der Harzlösung mit Hilfe eines an dem Apparate seitlich oder oben angeordneten Fühlers überwacht. K.

Französisches Patent Nr. 12643 (1. Zusatz zum Patent Nr. 411482). A. L. Chodunowski. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Man entvulkanisiert und löst den vulkanisierten Altkautschuk mit Hilfe von Anilinöl, Anilin, Toluidinen, Xylidinen usw. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 12563 (413809) Ch. F. Bary. Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk. Betrifft einen Apparat zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes (Nr. 413809), gemäß welchem der zu regenerierende Kautschuk in Gegenwart eines Metallpulvers gelöst und dann die Lösung destilliert wird. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Anzahl von mit Rührwerk und Dampfschlangen ausgestatteten Behältern, in denen der Kautschuk gelöst wird, einem mit diesen Lösebehältern in Verbindung stehenden Destillationsgefäß und einem Kühler sowie Kondensator. K.

Französisches Patent Nr. 413503. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Films aus Acetylcellulose. Man gießt Eisessig-Acetylcelluloselösungen auf geeignete Platten und taucht diese dann in ein Fällmittel für die Acetylcellulose z. B. Wasser. Es resultieren bei einer gewissen Dichte noch durchsichtige Häutchen, die eine große Elastizität aufweisen. K.

Französisches Patent Nr. 412[illegible]67 vom 20. 1. 10. Arthur Eichengrün. Verfahren zur Herstellung von Acetylcelluloselösungen und celluloidähnlichen Massen aus diesen Lösungen. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß gewisse Acetylierungsprodukte der Cellulose, insbesondere die in Aceton löslichen Celluloseacetate in der Wärme sehr leicht löslich sind in Gemischen von Flüssigkeiten, in denen sie in der Kälte unlöslich sind. Als Beispiele derartiger Gemische sind Mischungen von Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Methylalkohol und Benzol zu nennen. Man gibt z. B. auf 2 kg Celluloseacetat ein Gemisch von 16 kg Alkohol und 4 kg Benzol und erhitzt das Gemenge auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren auf 60° und dann kurze Zeit zum Kochen. Die Acetylcellulose geht dabei völlig in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen an den Wänden des Behälters in Gestalt einer halbkristallinischen [illegible] Niederschlages aus. Setzt man dem ursprünglichen Gemisch Kampfer oder dergl. zu, so scheiden sich celluloidähnliche Produkte beim Abkühlen der Lösung aus. K.

Französisches Patent Nr. 413220. Paul Orange. Verbesserungen der Fabrikation von Röhrchen, die zur Herstellung künstlicher Blumen dienen. Zur Herstellung der Röhrchen benützt man vegetabilische Oele aller Art, die man auf geeignete Weise in ein kautschukähnliches Produkt übergeführt hat. Der zu verarbeitenden Masse setzt man zweckmäßig sulfurierte Oele zu. K.

Französisches Patent Nr. 413125. Erste Triester Reisschäl-Fabrik Aktien-Gesellschaft. Verfahren um Proteine oder proteinhaltige Stoffe löslich zu machen. Das Protein (vegetabilischer Leim) oder die solches enthaltenden Stoffe werden in Wasser erhitzt oder gekocht, nachdem man sie mit Persalzen (Perboraten, Percarbonaten) versetzt hat. Der frei werdende Sauerstoff führt die Proteine in eine Form über, in der sie schon in Gegenwart der geringen Mengen des sich gleichzeitig bildenden Alkalis löslich sind. In dieser Weise kann man sowohl die reinen Proteine als auch Getreidemehle, sowie Gemische von Stärke und Proteinen mit dem gleichen Erfolge behandeln. K.

Französisches Patent Nr. 413657 vom 10. 3. 10. Waldemar [illegible] in [illegible], Schweiz. Unverbrennbare plastische Masse. Die unentzündbare Masse, die sonst die gleichen und zum Teil sogar bessere Eigenschaften als das Celluloid zeigen soll, erhält man durch Einwirken usw. von Phosphorsäure-, Thiophosphorsäure- oder Sulfoestern des Phenols, Cresols, Naphthols oder der Derivate dieser Verbindungen auf Celluloseacetat. Man mischt zum Beispiel 100 kg

Google

Celluloseacetat mit 35 kg Phosphorsäurephenolester in Gegenwart von Eisessig, Chloroform, Aceton oder einem anderen Lösungsmittel und unterwirft das dabei erhaltene Produkt den gleichen mechanischen Operationen, wie solche bei der Herstellung von gewöhnlichem Celluloid angewendet werden. K.

Französisches Patent Nr. 413671. H. Dreyfus. Darstellung von Cellulosederivaten. Acetate, Propionate und Formiate der Cellulose für jede industrielle Verwendung werden erhalten, wenn man die betreffenden Säureanhydride in Gegenwart von [illegible]kristallen auf die Cellulose zur Einwirkung kommen läßt. K.

Französisches Patent Nr. 413688. Waldemar Merckens und Haigazun Bazaar Manissadjian in der Schweiz. Unentflammbarer Film, besonders geeignet zur Anwendung der Kinematographen. Der unentzündbare durchsichtige Film wird in der gleichen Weise, wie in dem französischen Patent Nr. 413457 beschrieben, aus einem Gemisch von Estern oder Sulfoestern der Phenole, Cresole, Naphthole oder ihrer Derivate unter Anwendung der für die Herstellung von Films üblichen Operationen hergestellt.

Französisches Patent Nr. 413[illegible]. Jules Joseph [illegible]. [illegible] Schuppen aller Art. Die Stoffe, aus denen die Schuppen dargestellt werden sollen, sind: Milch, Formalin, Tiroll, Aether, Aceton, Salpetersäure, schweflige Säure und Harz. K.

Französisches Patent Nr. 413800. Charles Hargreaves, Arthur Frank, William Henry Bentley und The Clayton Aniline Company Limited. Verbesserungen der Reinigung von Kautschuk oder anderen ähnlichen Substanzen und das Gewinnen von Nebenprodukten. Die Rohstoffe wie z. B. Jelutong werden direkt, oder nach der ersten Reinigung und nachdem sie in kleine Stücke geschnitten sind, mit Pyridin oder einer der Basen des Pyridins bei Temperaturen, die etwa 120° C betragen, behandelt, bei denen wohl die Begleitharze, aber nicht der Kautschuk gelöst werden. Das Pyridin kann man aber auch mit Harzlösungsmitteln wie Alkohol und Aceton gemischt anwenden. K.

Französisches Patent Nr. 414083. J. G. Poiret. Masse und Apparat zur Reliefdekorierung von Kerzen, Holz, Glas usw. Die zur Reliefverzierung auf festen Materialien bestimmte Masse besteht aus einem Gemisch von Kolophonium, pulverisierter Kreide, Talk, pulverisiertem Bimsstein und Dextrin. Diese Masse wird mit Hilfe eines Apparates, der im wesentlichen aus einem hohlen, unten mit einer Oeffnung versehenen Rohr und einem Gummiball zur Erzeugung von Druck in dem mit der Masse beschickten Rohr besteht, in dünnen Strahlen auf die zu verzierenden Flächen aufgebracht. K.

Französisches Patent Nr. 414092. Henry Dyson. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Bändern aus plastischen Massen. Bänder aus plastischen Massen, z. B. Celluloidfilms für Kinematographen, müssen besonders bearbeitet werden, um Fehler in der Oberfläche zu entfernen und eine gute Politur zu erreichen. Andererseits empfiehlt es sich, wenigstens eine Fläche des Films rauh zu gestalten, damit die aufzutragende Emulsion oder Farbschichten besser haften. Beides wird gemäß dem vorliegenden Verfahren durch Anpressen des Films gegen eine mit einem Lösungsmittel für das Filmmaterial angefeuchtete Fläche bewirkt. Zur Herstellung der Politur wird eine polierte, zum Aufrauhen eine rauhe Fläche benutzt. Der Film a wird beispielsweise von einer Spule b abgerollt, über Führungswalzen c, d geführt und über eine Walze e geleitet, gegen die er durch eine Druckwalze f gepreßt wird. Die Walze e taucht in einen Behälter g für das Lösungsmittel ein und besitzt eine je nach der gewünschten Bearbeitung ausgebildete Mantelfläche. Der bearbeitete Film wird mittels eines Abstreifers h von der Walze gelöst, über Führungen i, k geführt und auf eine Spule l aufgewickelt. Gegebenenfalls kann man das Polieren und Aufrauhen eines Films in einem einzigen Arbeitsgange ausführen und die Vorrichtung entsprechend ausbilden. K.

Französisches Patent Nr. 414218. Edward Bredenberger. Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Herstellung von Cellulosefilms. Man läßt eine dünne Schicht einer wässerigen Celluloselösung in eine konzentrierte Ammonsulfatlösung oder dergl. einströmen und leitet sodann den auf diesem Wege durch Koagulation erhaltenen Film in eine Kochsalzlösung, worauf man ihn ein Mineralsäurebad passieren läßt, um ihn endlich mit kaltem und warmem Wasser zu waschen. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat besteht aus einer Anzahl von mit Rollen ausgestatteten Gefäßen. K.

Französisches Patent Nr. 414263. Waldemar Merckens und Haigazun Bazaar Manissadjian. Verfahren zur Herstellung unentflammbarer glasartiger Massen. Durch Mischen von verschiedenen Estern der Cellulose (Acetat, Sulfoacetat, Phosphoacetat) mit Estern oder Sulfoestern der Phenole, Kresole oder Naphthole bzw. deren Derivaten erhält man Massen, die nicht entflammbar und vollständig durchscheinend sind. K.

Gesetze und Verordnungen.

Preußische Verfügung betr. feuchter Nitrocellulose. (Ministerialblatt Handel und Gewerbe 21. Nov. 1910.) Feuchte Nitrocellulose — wozu auch feuchte Kollodiumwolle gehört — ist ein Sprengstoff und als solcher auch in der Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen vom 14. September 1905 und in der Anlage C zur Eisenbahn-Verkehrs-Ordnung vom 23. Dezember 1908 aufgeführt. Da feuchte Nitrocellulose andererseits nicht zu den Sprengstoffen gehört, die in der Bekanntmachung des Bundesrats vom 29. April 1903 (siehe Reichsgesetzblatt S. 211) als solche bezeichnet sind, die vorzugsweise als Schießmittel gebraucht werden, so darf feuchte Nitrocellulose nur an solche Personen abgegeben werden, die einen polizeilichen Erlaubnisschein zum Besitz dieses Sprengstoffs haben. Die Menge des Sprengstoffs ist dabei ohne Einfluß.

Aufbewahrung und Verarbeitung von Zelluloid. (Verfügung des preußischen Ministers für Handel und Gewerbe vom 28. Mai 1910.) Die Königliche Technische Deputation für Handel und Gewerbe hat darauf aufmerksam gemacht, daß Brände in Zelluloidlagern und Zelluloidwarenfabriken umsomehr zu befürchten sind, je schlechter das Zelluloid ist, das gelagert oder zur Fabrikation verwendet wird, d. h. je leichter es beim Erhitzen verpufft. Die Technische Deputation für Handel und Gewerbe empfiehlt deshalb, Zelluloid, das bereits beim Erhitzen bis zu 150° C verpufft, nicht in die Lager aufzunehmen und nicht zu Zelluloidwaren zu verarbeiten. Die Prüfung der Proben erfolgt am zweckmäßigsten in folgender Weise: Das Zelluloid wird in dünnen Stückchen in einem [illegible] wandigen, leicht verkorkten Reagensglase in ein [illegible] genau 100° C erhitztes Ölbad gebracht; vermittels eines auf und ab bewegten Rührers wird die Temperatur des Bades gleichmäßig erhalten. Man erhitzt dann langsam und regelmäßig derart weiter, daß die Temperatur um 5° in der Minute steigt, und setzt dies so lange fort, bis die Verpuffung der Probe erfolgt. Dann liest man die Temperatur ab; diese darf, wenn das Zelluloid als gut gelten soll, nicht unter 150° betragen.

Die Versendung von kinematographischen Films kann im Inland als Postpaket unter den im § [illegible] der Postordnung angegebenen Bedingungen erfolgen. Dagegen entsprechen die Films nicht den Bedingungen des Paragraphen 8 der Postordnung und der Vollzugsordnung zum Weltpostvertrag, weil sie nicht aus Papier, sondern aus Zelluloid hergestellt sind; sie können daher gegen die für Drucksachen festgesetzte ermäßigte Taxe nicht befördert werden. Ebensowenig ist es angängig, sie als Warenproben zu betrachten, da sie einen Handelswert haben. — Im Weltpostverkehr sind sie von der Versendung mit der Briefpost ausgeschlossen, weil sie feuergefährlich sind.

Unglücksfälle.

Aus dem Bericht über die Tätigkeit der mit der Ueberwachung der genehmigungspflichtigen Anlagen in Paris und Umgebung beauftragten Inspektoren. Verschiedene schwere Brände kamen in der Celluloidindustrie vor, die in Paris besonders stark vertreten ist. Nach dem Berichte waren 74 Niederlagen dritter Klasse von 10 bis 200 kg Celluloid, 47 zweiter Klasse von 200 bis 800 kg, 14 erster Klasse über 800 kg, 99 Anlagen zur Verarbeitung von Celluloid und 6 Niederlagen für Celluloid-Lösungen (mehr wie 20 Liter) vorhanden. Im Laufe des Jahres sind 17 neue Niederlagen genehmigt worden, dreien die Genehmigung entzogen worden, und zwei ohne Genehmigung errichtete verboten worden. — Durch die Zelluloidwäsche sind eine verhältnismäßig große Zahl von Unfällen verursacht. In einem Gebäude, in welchem sich eine bedeutende Niederlage amerikanischer Wäsche befand, sind innerhalb zwölf Tagen 3 Brände vorgekommen. Als amerikanische Wäsche bezeichnet man abwaschbare Kragen und Manschetten, die bis zu 55% und 60% Zelluloid enthalten. Die Brände sind dadurch entstanden, daß solche Wäsche in unmittelbarer Nähe eines geheizten Ofens gelegen hatte. Es wird dabei erwähnt, daß eine der Niederlagen zuweilen Sendungen von mehr als 3000 kg solcher Wäsche erhielt. — Ein anderer Brand mit großem Materialschaden entstand zur Abendzeit in einer Werkstatt, in der nur 7 kg Zelluloidplatten für Seitenteile von Diabolos lagerten. Wahrscheinlich ist das Feuer durch eine Zigarette oder ein weggeworfenes brennendes Streichholz entstanden. — In einem großen Warenlager, in dem Filme für kinematographische Bilder gereinigt und geleimt wurden, entstand ein Kurzschluß und das herabtropfende Metall entzündete die Filme. Das Feuer breitete sich schnell aus und zerstörte im ganzen 4000 kg Filme. Die in Metallbüchsen verpackten Filme schmolzen und zersetzten sich unter Hinterlassung einer leichten Kohle, ohne daß die Kasten selbst zerstört wurden. — Ein Brand, bei dem mehrere Personen schwere Verletzungen erlitten, entstand in einem Kommissionslager beim [illegible] eines Kastens mit etwa 5—6 kg Zelluloid. Ein anderer schwerer Unfall, bei dem 4 Personen umkamen, ereignete sich beim Transport von 4 Kisten mit losen Zelluloidabfällen im Bruttogewicht von 420 kg. Die Kisten hatten längere Zeit auf einem Bahnhofe gestanden, da ihre Annahme verweigert war, und Ge-

Digitized by Google

fälligkeit gegen den Spediteur ließ ein Industrieller sie durch sein Fuhrwerk abholen. 4 Kisten wurden in den Wagen, 2 auf das Dach verladen. Der Kutscher hielt bald nach dem Verlassen des Bahnhofs an einer Weinwirtschaft und stieg ab, während seine Frau und seine beiden Kinder auf dem Wagen blieben; als er wieder aufsteigen wollte und das Pferd schon anzog, fing das Zelluloid plötzlich zu brennen an. Durch die dabei entstehende heftige Stichflamme wurde das eine Kind fast verkohlt, während die Frau und das andere Kind so schwer verletzt wurden, daß sie bald darauf starben. Der Kutscher selbst wurde durch den Gasdruck in die Wirtschaft zurückgeschleudert. Wie schnell der ganze Vorgang sich abspielte, geht daraus hervor, daß das Pferd nur noch 4 Schritte machen konnte, bis es zusammenbrach. Die Flamme war außerordentlich heftig; ihre Wirkung war noch in einer Entfernung von mehr als 40 m deutlich zu erkennen. Die Verbrennung verlief so plötzlich, daß die Wände der hölzernen Packkisten nicht verbrannten, sondern nur geschwärzt wurden. — Ein anderer Zelluloidbrand in einer kleinen Werkstätte konnte noch rechtzeitig gelöscht werden. — Infolge der großen Gefahr, welche mit der Verarbeitung des Zelluloids verbunden ist, sind alle Anlagen in der Zeit vor Weihnachten, in der sie am stärksten beschäftigt sind und außerdem künstlich beleuchtet werden müssen, besonders sorgfältig überwacht.

Die Versuche, das Zelluloid durch Acetylzellulose zu ersetzen, haben noch kein abschließendes Ergebnis geliefert. Die Gelatine haftet schlecht auf den positiven Streifen und löst sich während der Entwicklung von der Unterlage — selbst bei nicht alkalischen Bädern.

Zu manchen Bedenken gibt auch die Glühstrumpfindustrie Anlaß. In einer derartigen Fabrik in Clichy wurde zur Herstellung eines sehr biegsamen Gewebes eine Lösung benutzt, welche neben sehr wenig Nitrozellulose eine große Menge Nitroglyzerin enthielt. Letzteres wurde durch Auswaschen aus Dynamit in der Kälte mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gewonnen.

(Aus „Sozial-Technik.")

Technische Notizen.

Aus dem Berichte des Königlichen Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule zu Berlin für 1909. — Die Prüfung von Kautschuk wurde im Jahre 1909 aufgenommen; es wurden Einrichtungen zum Waschen und Vulkanisieren des Rohkautschuks und zur Herstellung von Gummimischungen beschafft, um die Vulkanisierungsvorgänge und den Einfluß der Herstellungsverfahren zu studieren und besonders auch die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Vulkanisieren zu erforschen. — Zur Ausführung von Festigkeitsprüfungen mit Gummi wurde die Festigkeits-Probiermaschine von L. Schopper in Leipzig weiter vervollkommnet und in regelmäßigen Betrieb genommen, ebenso die Dauerversuchsmaschine Martens-Schopper; einige neu aufgestellte Maschinen für mechanische Abnutzungsversuche bedürfen noch des weiteren Ausbaues. Die Einrichtungen für die Aufbewahrung von Gummiproben unter verschiedenen Umständen wurden vervollständigt; sie erstrecken sich auf die Aufbewahrung im feuchten und im trockenen Raum, und zwar bei Zimmerwärme und höheren Wärmegraden, im Licht und im Dunkeln. Es soll festgestellt werden, welche Aenderungen die Proben verschiedener Mischung und von verschiedenem Vulkanisationsgrade durch die Zeitdauer der Aufbewahrung unter den vorgenannten Umständen erleiden; diese Untersuchungen werden sich auf mehrere Jahre erstrecken. Die Durcharbeitung von Verfahren zur Analyse von Kautschukwaren wurde eingehend berücksichtigt. Von vornherein stand fest, daß die Benützung eines unmittelbaren Bestimmungsverfahrens für den eigentlichen Reinkautschuk in Kautschukmischungen erst zum Ziele führen würde. Besonders geeignet erschien zu diesem Zwecke die von Budde beschriebene Arbeitsweise, die von der Fällung des Kautschuks als Tetrabromid ausgeht. Die Durchprüfung des Buddeschen Verfahrens ergab jedoch, daß zum mindesten die ursprünglich vorgeschlagene Arbeitsweise Buddes noch mehrere Fehlerquellen enthielt, welche die Anwendung des Verfahrens zur unmittelbaren Kautschukbestimmung in vulkanisierten Mischungen zunächst noch nicht als genügend sicher erscheinen ließen. Die Haupteinwände gegen das Buddesche Verfahren sind von Hinrichsen in einer in der Chemiker-Zeitung erschienenen vorläufigen Mitteilung zusammengestellt und gegenüber Bemerkungen von Budde selbst, sowie von Frank und Marckwald aufrecht erhalten worden.

Da die unmittelbare Kautschukbestimmung zurzeit noch nicht allgemein anwendbar erschien, handelte es sich zunächst darum, die Ermittelung des Kautschukgehaltes aus der Differenz, d. h. durch Bestimmung der übrigen in der Mischung enthaltenen Bestandteile weiter auszubilden. Von besonderer Bedeutung war hierfür die Bestimmung der mineralischen Füllstoffe. Nach einem von Hinrichsen a. a. O. in der Chemiker-Zeitung veröffentlichten Vorschlage läßt sich diese dadurch durchführen, daß man, wie dies schon früher Henriques getan, das fein zerschnittene Material in wenig Petroleum aufquellen läßt, mit einer spezifisch leichten Flüssigkeit (Benzol, Benzin, Petroläther) verdünnt und die entstandene kolloidale Kautschuklösung von den ungelöst gebliebenen Füllstoffen nur durch Zentrifugieren trennt. Bei Gegenwart von Füllstoffen, die bei den zur Lösung des Kautschuks in Petroleum erforderlichen Wärmegraden bereits entweder teilweise oder völlig Zersetzung erleiden, wie z. B. Goldschwefel oder kohlensaure Magnesia, empfiehlt sich die Anwendung anderer Lösungsmittel für Kautschuk, die bereits bei etwa 100 C° vollständige Lösung des vulkanisierten Kautschuks bewirken. Ueber diese Frage wird demnächst besonders berichtet werden.

Gegenüber der von anderer Seite erfolgten Veröffentlichung eines umständlichen und nicht einwandfreien Verfahrens zur Bestimmung von flüchtigen mineralischen Zusatzstoffen wie Zinnober und Goldschwefel in Kautschukmischungen hat J. Rothe auf seine in den Mitteilungen des Amtes erschienene und im Jahresbericht für 1907 bereits erwähnte Abhandlung über den gleichen Gegenstand hingewiesen. Das von J. Rothe angegebene Verfahren, das im wesentlichen auf der Zerstörung der organischen Stoffe durch ein geeignetes Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäure beruht, hat vor den übrigen in der Literatur beschriebenen, dem gleichen Zwecke dienenden Arbeitsweisen den Vorzug größerer Einfachheit und Genauigkeit. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels ferner hat J. Rothe ein Verfahren ausgearbeitet, über das demnächst ausführlich berichtet wird. In vielen Fällen anwendbar ist auch ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschukmischungen, das von Hinrichsen a. a. O. vorgeschlagen ist und auf der elektrolytischen Oxydation der organischen Stoffe in Gegenwart von Salpetersäure beruht.

In vielen behördlichen Lieferungsbedingungen ist die Anwendung von Para-Kautschuk vorgeschrieben; es bestand bisher jedoch noch kein Mittel, um mit einiger Sicherheit Para-Kautschuk von anderen Handelssorten analytisch zu unterscheiden. Gewisse Anhaltspunkte hierfür haben sich im Laufe einer Untersuchung über die Eigenschaften der sogenannten Kautschukharze, d. h. der acetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks ergeben.

Hierbei stellte sich allmählich heraus, daß die Harzanteile der von Hevea-Arten stammenden Kautschuksorten optisch inaktiv sind, während die Lösungen der Harze anderer Sorten die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Ferner zeigte sich, daß die optische Aktivität bei den aktiven Stoffen sich in den unverseifbaren Anteilen anreichert. Die gleichen Erscheinungen wie bei den Harzen aus Rohkautschuk wurden auch bei den acetonlöslichen Anteilen vulkanisierter Kautschukmaterialien beobachtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind von Hinrichsen und Marcusson in der Zeitschrift für angewandte Chemie kurz zusammengestellt worden. Eine weitere Abhandlung von Hinrichsen und Kindscher, die besonders die Eigenschaften der Harze aus vulkanisiertem Material berücksichtigt, ist in der Chemiker-Zeitung erschienen.

Für die vorstehend genannten Untersuchungen, die u. a. auch gewisse Rückschlüsse auf die eigentliche Natur der Harzbestandteile erlauben, war der Abteilung seitens der Industrie, die überhaupt die wissenschaftlichen Arbeiten der Abteilung auf diesem Gebiete in entgegenkommender Weise unterstützt hat, neben zahlreichen Kautschuk- und Harzproben auch eine Probe frischen Milchsaftes von Kickxia zur Verfügung gestellt worden. Dieser Milchsaft wurde außer zu den genannten Messungen auch zur Entscheidung der Frage herangezogen, ob die alte Theorie Webers richtig ist, wonach der Kautschuk im Latex als niedrig molekularer Kohlenwasserstoff vorhanden sei und erst im Laufe der Verarbeitung zu einer hochmolekularen Verbindung polymerisiert würde. Die Molekulargewichts-Bestimmungen einer durch unmittelbares Ausschütteln des Latex mit Benzol in der Kälte erhaltenen Lösung ergab nun, daß der Kautschuk auch bei dieser Arbeitsweise bereits durchaus die Eigenschaften eines Kolloids zeigt, die Annahme Webers von dem Bestehen eines niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffes im Milchsaft also nicht haltbar ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind von Hinrichsen und Kindscher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft kurz beschrieben worden.

Für die Ausarbeitung einwandfreier Analysenverfahren für vulkanisierte Kautschukmaterialien war ferner die Frage von grundlegender Bedeutung, welche Vorgänge denn eigentlich sich bei der Vulkanisation abspielen. Die von Weber aufgestellten Theorien über die Vulkanisation beachteten zu wenig die Forschungsergebnisse der physikalischen Chemie und bedurften daher dringend der Nachprüfung. Aus diesem Grunde wurde zunächst die sogenannte Kaltvulkanisation, bei welcher der Kautschuk mit einer Schwefelchlorürlösung behandelt wird, untersucht. In planmäßigen Versuchen konnte festgestellt werden, daß sehr wahrscheinlich bei der Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk eine bestimmte Verbindung der Formel $(C_{10}H_{16})_2 S_2Cl_2$ gebildet wird, sobald Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Die Handelswaren dürften im allgemeinen außer dieser Verbindung noch Schwefel adsorbiert enthalten, der durch Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Luft-Feuchtigkeit entsteht. Die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchungen über die Kaltvulkanisation sind von Hinrichsen und Meisenburg in der Chemiker-Zeitung, von Hinrichsen und Kindscher in der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide mitgeteilt worden. — Die deutschen Kabelfabriken haben sich (schon im Jahre 1908) vereinigt und zwecks Durchführung ständiger Kontrolle der in den Handel gelangenden isolierten Leitungen Bedingungen für die Beschaffenheit des zur Verwendung gelangenden Kautschukmaterials aufgestellt, die in der „Elektrotechnischen Zeitschrift" und in den „Mitteilungen des Materialprüfungsamtes" veröffentlicht worden sind. Die zu den Analysen zu benutzenden Ver-

Digitized by Google

Jahren wurden von den Chemikern der betreffenden Fabriken in gemeinsamer Arbeit mit der Abteilung ausgearbeitet und in allen Einzelheiten festgelegt. Gegenüber mehrfach geäußerten Behauptungen sei nochmals besonders hervorgehoben, daß die eigentlichen Lieferungsbedingungen ausschließlich von den vereinigten Fabrikanten isolierter Leitungen aufgestellt worden sind. Die Abteilung hat nur die laufende Kontrolle der auf den Markt gelangenden Materialien an Hand der vereinbarten Analysenverfahren übernommen. Die Innehaltung der von den Fabrikanten vorgeschriebenen Bedingungen stieß insofern auf Schwierigkeiten, als das fertige Material in seiner Zusammensetzung in vielen Fällen nicht mehr der ursprünglichen Rohmischung entspricht. Wie in der Abteilung ausgeführte Versuche ergaben, ist diese Erscheinung dadurch bedingt, daß das Kautschukmaterial während der Verarbeitung zumal bei Gegenwart von Ceresin Veränderungen erleidet. Da durch die Analyse nur die Zusammensetzung des fertigen Materials wiedergegeben wird, kann es vorkommen, daß Mischungen, die im unvulkanisierten Zustande den vorgeschriebenen Bedingungen genügen, dies nach der Vulkanisation nicht mehr tun. Man wird daher bei einer Neuaufstellung der Lieferungsbedingungen auf diese Veränderungen, die die Zusammensetzung der Kautschukmischungen im Laufe der Fabrikation erleidet, Rücksicht nehmen müssen.

Außer Kabelhüllen gelangten während des letzten Etatsjahres auch mannigfache andere Kautschukmaterialien wie Schläuche, Platten usw. zur chemischen Untersuchung. Besonders hervorgehoben sei die Prüfung der teilweise zerstörten Kautschukmaterialien eines Ballonstoffes. Die Untersuchung ergab, daß für die Herstellung des Stoffes unvulkanisierter Kautschuk verwendet worden war und daher die Zerstörungen wahrscheinlich auf die Zersetzungen des Kautschuk unter dem Einfluß von Licht und Luft zurückzuführen sind.

In zahlreichen Fällen handelte es sich ferner um die Feststellung des Verhaltens von Isoliermaterial gegen chemischen Angriff (Angriff durch Wasser, Säuren, Alkalien usw.). Die Frage, die für die Elektrotechnik von hervorragender Bedeutung ist, soll im bevorstehenden Etatsjahre in planmäßigen Versuchen an den verschiedenartigsten Isoliermaterialien geprüft werden.

Ueber fehlerhafte Kunstseide liegt folgende Untersuchung des Amtes vor:

Eine Kunstseidenfabrik sandte 3 Proben Kunstseide ein: A = nicht denitrierte Nitrocellulose, B = denitrierte Nitrocellulose mit weißen matten Flecken und C = gut denitrierte Seide. Antragstellerin hatte beobachtet, daß auf dem ursprünglich ganz neutralen Faden sich mitunter saure Stellen entwickelten, die allmählich wuchsen und den ganzen Strang umfaßten. Hierbei wurde die Kunstseide an den betreffenden Stellen glanzlos (kalkig) und mürbe. Es wurde festgestellt, daß A annähernd neutral war, der wässerige Auszug enthielt Spuren Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure. Die glänzenden, guten Stellen von Probe B und die Probe C waren im wässerigen Auszug ganz neutral, zeigten weder Salpeter- noch Schwefel- noch Salzsäure-Reaktion. Dagegen waren die matten, glanzlosen Stellen von B stark sauer; sie zeigten hierbei keine Salpeter-, aber starke Schwefelsäure-Reaktion. Der Gesamt-Schwefelsäure-Gehalt der matten Stellen betrug etwa 1%. Durch Erhitzen der glänzenden Stellen der Proben B und C auf 120—130 C° trat Schwefelsäureabspaltung ein. Die Kunstseide wurde sauer und enthielt nun wasserlösliche Schwefelsäureverbindungen. Ebenso wurde in A gebundene (an Zellstoff) Schwefelsäure gefunden. Aus den Prüfungen ging hervor, daß die Kunstseide an Zellstoff gebundene Schwefelsäure als Schwefelsäureester u. ä. enthielt und daß nachträglich unter bestimmten Bedingungen Spaltung stattfand, wobei Schwefelsäure frei wurde, die die Kunstseide unter gleichzeitigem Verlust des Seidenglanzes und Schwächung des Fadens angriff und so das zur Beobachtung gelangte Bild hervorbrachte.

Gesundheitsschädliche Einflüsse. Vor einiger Zeit erkrankte in einem Kaltvulkanisierbetriebe ein Meister an den Folgen einer allmählichen Vergiftung, die er sich durch langjähriges Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff zugezogen hatte, und erlag ihr schließlich [illegible]. Um solchen Fällen, die noch besonders bedauerlich dadurch sind, daß nach dem Gewerbe-Unfallversicherungsgesetz eine Entschädigung derselben nicht eintreten kann, nach Möglichkeit vorzubeugen, seien nachstehend die Erfahrungen eines Betriebsunternehmers bekannt gegeben, der seit mehr als 30 Jahren einen großen Vulkanisierbetrieb leitet, ohne daß nennenswerte Vergiftungsfälle sich in diesem ereignet hätten. Für sein Personal gelten folgende Verhaltungsmaßregeln:

1. Mäßig leben, alkoholische Getränke und besonders auch Rauchen streng vermeiden, auch außerhalb der Arbeitszeit.
2. Vor Beginn der Arbeit reichlich essen. Ungekochte Milch trinken.
3. Höchste Dauer der Arbeit mit Schwefelkohlenstoff 2½ Stunden, dann Beschäftigung mit anderer Arbeit.
4. Möglichst ganz im Freien (offener Halle, Baracke) arbeiten. Berührung der Hände mit Schwefelkohlenstoff vermeiden. Abzüge für Dämpfe.
5. Empfängliche Personen, die 2 bis 3 Tage nach ihrer Einstellung [illegible] Zittern der Hände, unsicheren Blick, Schwäche in den Beinen zeigen, sind als ungeeignet dauernd von dem Betrieb zu entfernen.

Die mehrfachen tödlichen Vergiftungen durch nitrose Gase in den letzten Jahren, bei denen in mehreren Fällen das bekannte Chloroformrezept als Gegenmittel angewandt worden war, aber nicht geholfen hatte, veranlaßten den Aufsichtsbeamten der Sektion VI, sich über diese Fälle mit dem Chefarzt des Mannheimer Krankenhauses zu unterhalten. — Dieser klagte vor allem darüber, daß ihm die Vergifteten immer zu spät eingeliefert würden und deshalb nicht mehr zu retten gewesen seien. Er stellt den Wert des Chloroformrezeptes als fragwürdig hin und empfiehlt vor allem starke und langandauernde Sauerstoffeinatmung, denn nach seiner Ansicht füllen sich infolge der hochgradigen Reizung der Atmungswege die feinen Lungenbläschen mit eintretendem Blutwasser und gestatten daher dem Sauerstoff der Luft nicht mehr in die Lungengefäße einzutreten, so daß Tod durch Erstickung eintritt. Durch die Einführung von komprimiertem Sauerstoff werden diese Gefäße gewaltsam mit demselben gefüllt und es gelingt bei dessen sofortiger Anwendung meist, den Patienten zu retten.

Es ist deshalb in allen Betrieben, wo die Gefahr des Auftretens nitroser und anderer giftiger Gase besteht, wichtig, Sauerstoffapparate mit der nötigen eingeübten Bedienungsmannschaft in Bereitschaft zu halten.

Die Versuche, die in Gummistreichmaschinen durch elektrische Entladungen verursachten Selbstentzündungen durch Zusatz von Magnesiaseife, sog. Antielektrikum, zur Gummibenzinlösung zu verhüten, haben zu einem positiven Ergebnis nicht geführt.

Patent-Listen.

Deutschland

Anmeldungen

39b. M. 40 964. Herstellung von Nitrocelluloselösungen. — Chr. Medmann in Hamburg. — 12. IV. 10.

12o. C. 18 694 und 18 150. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. in Radebeul bei Dresden. — 27. XII. 09 und 6. 5. 10.

39b. P. 25 409. Verfahren zur Herstellung von schwammförmigem Kautschuk. — Emile Poinot in Glos b. Lisieux. — 15. VII. 09.

29b. K. 36 908. Verfahren zur Behandlung geformter Acetylcellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. — Knoll & Co. [illegible] Ludwigshafen. — 20. II. [illegible]

38a. B. 56 965. Verfahren zur Herstellung von Verbundgläsern durch Vereinigung von Glasplatten mit Zelluloidplatten. — Ed. Benedictus in Paris. — 4. I. 10.

39a. C. 19 107. Verfahren und Vorrichtung zur mechanischen Herstellung von Gummischnurdichtungen. — Dr. Cassirer & Co., Kabel- und Gummiwerke in Charlottenburg. — 23. IV. 10.

29a. T. 14 192. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel. — Samuel Courtauld & Co. Ltd. in London. — 5. VI. 09.

Erteilungen

29b. 231 394. Verfahren zur Gewinnung von Seidenfibroin. — C. R. [illegible] in [illegible] und [illegible] in Zürich. — 27. XII. [illegible]

8n. 230 669. Maschine zum Mercerisieren. — D. Heidel in Berlin. — 9. IV. 09.

29b. 230 941. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films sowie künstlichen Roßhaares mittels hochprozentiger Zelluloselösungen. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — 16. I. 08.

38h. 231 149. Verfahren zum Imprägnieren von porösen Stoffen, wie Holz u. dgl. — Dr. L. H. Baekeland in Yonkers, N. Y. — 31. I. 08.

39b. 231 147. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, in großer Hitze nicht schwindenden Dichtungsmasse. — Max [illegible] in Köln. — 3. III. 09.

39b. 231 239. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha u. dgl. aus roher Handelsware. (Zus. zu 195 230). — [illegible] & Cie. in Harburg a. d. Elbe. — 29. IV. 09.

Gebrauchsmuster

29b. 445 602. Faden mit Mattglanz. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — 16. VII. 10.

39a. 448 298. Vorrichtung zur Herstellung rosettenartiger Verzierungen aus plastischer Masse. — G. Hoffmann in Stadtilm i. Th. — [illegible] XII. 10.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

unter Mitwirkung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Uerdingen), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Kurt Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Kurt Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Fachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Februar 1911 | Die Zeitschrift Kunststoffe erscheint monatl. 2 mal (am 1. u. 15.) in Heften von 16—20 Seiten. Bezugspreis jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ungarn M. 18.—, Ausland M. 20.—, einzelne Hefte [illegible]. Zusendungen f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heysestr. 26. | 1. Jahrgang Nr. 4

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber gegossenen Tüll.

Von Regierungsrat Dr. K. Süvern-Berlin.

Der Gedanke, tüllartige Stoffe nicht durch Weben auf der Tüllmaschine, sondern durch besondere Anordnung aus einer plastischen Masse künstlich hergestellten Fäden zu gewinnen, ist bereits mehrfach ausgesprochen worden; er läßt sich das erste Mal nachweisen um dieselbe Zeit, als die Kunstseideindustrie begann, ihren großen Aufschwung zu nehmen, und zwar ausgesprochen von einem Manne, dessen Erfindung auch auf dem Gebiete der Kunstseide eine Zeit lang eine nicht unwichtige Rolle gespielt hat. Adam Millar in Glasgow, der Erfinder der Vandura-Seide, die bekanntlich aus Gelatine hergestellt wurde, von England aus in den Handel kam und, hauptsächlich in schwarzer Farbe, zum Ueberziehen von Knöpfen eine Zeit lang ziemlich viel angewendet wurde, empfahl in seinem österreichischen Patent 138 vom 1. V. 1899 eine flüssige oder bildsame Masse — Guttapercha, Kautschuk, Nitrozellulose, Albumin, Gelatine, Lösung von Seide in Salzsäure und ähnliches — in feinen Strahlen aus einem hin- und herbewegten Mundstück auf ein kontinuierlich vorwärts bewegtes, endloses, glattes Tuch fallen zu lassen. Je nach dem Verhältnis der Bewegungen des Mundstückes und des Tuches bildete die austretende Masse auf dem Tuche Muster, dessen einzelne Fäden an ihren in regelmäßigen Abständen voneinander befindlichen Berührungspunkten aneinander hafteten, was dadurch erreicht wurde, daß der fertige Stoff entweder zwischen Druckwalzen hindurchgeführt oder der Wirkung eines Dampfstromes oder eines fein verteilten Lösungsmittels für die Fädensubstanz enthaltenden Luftstromes ausgesetzt wurde. Natürlich wurde das Gewebe, nachdem es eine genügend große Widerstandsfähigkeit erlangt hatte, von dem endlosen Tuch entfernt und einer der Natur des Rohmaterials angepaßten Nachbehandlung unterworfen, z. B. [illegible] denitriert, mit Formaldehyd behandelt usw. Es leuchtet ein, daß die Verwendung mehrerer Mundstücke und Veränderungen in der Richtung oder der Geschwindigkeit der austretenden Fäden die verschiedenartigsten Muster zu erzielen gestatten.

Pflanzenschleime machte später Joseph Mugnier in Lyon dadurch zur Herstellung tüllartiger Gewebe geeignet, daß er den aus Lichenin, Pektin, Karraghin, Cerasin oder Gelose hergestellten Gallerten Glyzerin, Borax, gleich vereinigt oder auch einzeln zusetzte, um die Geschmeidigkeit und Festigkeit der zu verspinnenden Massen zu erhöhen und die Bildung fester Fäden zu erleichtern. Um aus dem tüllartigen Gewebe die löslichen Bestandteile zu entfernen und es dadurch gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig zu machen, wurde das Gewebe mit kaltem Wasser nachbehandelt, wobei es sich zur Vermeidung des Zusammenfallens zweckmäßig zwischen gefirnißten Leinwandlagen befand (D. R. P. 148 587 Klasse 29b vom 11. V. 1901).

Einen neuen Weg zur Herstellung tüllartiger Stoffe aus plastischen Massen schlug Emile Dumont in seinem französischen Patent 368 393 vom 27. VII. 1906 ein; er preßt die Masse, die den Tüll liefern soll, aus einer Oeffnung aus, deren Länge der Breite und deren Höhe der Dicke des gewünschten Stoffes entspricht. Vor dieser Austrittsöffnung befindet sich eine auf- und niedergehende Verschlußplatte, die geeignete Aussparungen hat und die durchbrochene Ware liefert. Eine zickzackförmige Aussparung z. B. liefert einen netzartigen Tüll, dessen einzelne Maschen rautenförmig sind. Hat die Aussparung die Form einer Geraden und sind an ihr in gleichen Abständen nach oben und unten kammartig senkrechte unter sich gleichlange Aussparungen vorgesehen, so erhält man einen Tüll mit quadratischen Maschen. Je nach der Form der Verschlußplatte, ihrer Bewegung und Geschwindigkeit und je nach der Form der hinter der Verschlußplatte liegenden Spinnöffnung lassen sich sehr viele verschiedene Muster herstellen.

Der nächste Vorschlag, der zur Herstellung tüllartiger Stoffe aus plastischen Massen gemacht wurde, rührt von Marius Rutignier und der Société H. Pernilhac et Cie in Villeurbanne, Frankreich, her und erinnert etwas an das oben erwähnte Millarsche Verfahren, nämlich insofern, als auch hier aus Spinnröhren austretende Fäden in verschiedenen Mustern auf ein endloses Band gebracht werden und der Tüll schließlich von dem Bande abgehoben wird. Es werden z. B. zwei mit Spinnöffnungen versehene, parallele Röhren benutzt, denen die zu verspinnende Masse durch biegsame Schläuche zugeführt wird. Beide Röhren führen, die eine von links nach rechts, die andere von rechts nach links, eine hin- und hergehende Bewegung aus,

Digitized by Google

wodurch die austretenden Fäden in Wellenlinien auf dem endlosen Bande abgelegt werden, die sich an den Spitzen der Wellen berühren. An diesen Berührungspunkten verschmelzen nun die z. B. aus Kollodium bestehenden Linien miteinander und bilden ein zusammenhängendes, tüllartiges Gewebe. Der Unterschied gegenüber dem oben erwähnten Millarschen Verfahren besteht also hauptsächlich darin, daß ein besonderes Durchgehenlassen des auf dem endlosen Bande abgelegten Gebildes durch Preßwalzen, um die Fäden an ihren Berührungspunkten miteinander zu verkleben, oder eine demselben Zwecke dienende Behandlung mit Lösungsmitteln oder Dampf nicht vorgeschrieben ist. Statt zweier Röhren mit Spinnöffnungen kann auch nur ein Rohr benutzt werden, bei dem die Spinnöffnungen in zwei parallelen Reihen versetzt zueinander angeordnet sind. (Französisches Patent 384751 vom 13. II. 1907.)

Einen von den bisher geschilderten abweichenden Vorschlag machten ebenfalls Ratignier und die Société H. Pervilhac et Cie. in ihrem deutschen Patent 200509 Kl. 75d vom 3. IV. 1907, das ein Verfahren zur Erzeugung von Gewebenachahmungen durch Einbringen von erstarrenden Massen, wie Kollodium, in das Muster vertieft enthaltende Formen betrifft. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß die bekannten Ausgangsmaterialien für die Kunstseideherstellung, wie Kollodiumlösung oder ein gleichwertiger Stoff wie Viskoselösung oder eine Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak auf eine in ständiger Bewegung begriffene Walze aufläuft, deren Oberfläche eine Gravur aufweist, die dem zu erzeugenden Muster entsprechend das Tüll-, Gaze- oder Musselingewebe oder das Muster einer Spitze oder Stickerei wiedergibt. In einiger Entfernung von dem Trichter, der z. B. die Zelluloselösung gleichmäßig über die Oberfläche der gravierten Walze verteilt, sind ein oder mehrere Abstreicher oder Messer, ähnlich den bekannten Rakeln im Zeugdruck, angeordnet, die derart eingestellt sind, daß sie auf der Oberfläche nur eine außerordentlich dünne Schicht der Zelluloselösung zurücklassen, jeden Ueberfluß dagegen abschaben. Hinter diesen Abstreichern wird aus einem geschlitzten oder gelochten Rohr auf die mit der Zelluloselösung bedeckte Walze eine Flüssigkeit aufgespritzt, durch die die Masse zum Erstarren gebracht wird. Derartige Flüssigkeiten sind in großer Anzahl bekannt; man kann unter ihnen eine geeignete Auswahl treffen, und diese richtet sich nach dem zur Erzeugung des Gewebes verwendeten Stoff. War dieser eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, so nimmt man verdünnte Schwefelsäure oder Alkalilösungen, bei Kollodiumlösung kaltes Wasser, bei Viskose Chlorzinklösung usw. Die überschüssige und von der Walze abtropfende Flüssigkeit wird in einem mit Abflußrohr versehenen Behälter gesammelt, während die genügend fest gewordene Masse an einer weiteren Stelle der Walze abgenommen und auf ein endloses Tuch gebracht wird, dessen Treibrollen sich zweckmäßig mit derselben Oberflächengeschwindigkeit drehen wie die Formwalze. Die jetzt von der Gewebenachahmung befreite Walze wird mit einer geeigneten Waschflüssigkeit, z. B. Wasser, bespritzt und danach wird aus einem geschlitzten Rohr ein zweckmäßig heißer Luftstrom auf die Walze geblasen, um sie vollständig zu trocknen und zur Aufnahme und zum Festhalten neuer Masse geeignet zu machen. Die zweckmäßig aus Metall herzustellenden Formwalzen können selbstverständlich in bekannter Weise nach dem Abdrehen des Formmusters neu graviert werden.

Das Verfahren liefert ein außerordentlich schönes Produkt. Verfasser hat Proben nach diesem Verfahren gegossenen Tülls gesehen, die besonders in feinen Mustern von gewebtem Tüll nur bei genauer Prüfung zu unterscheiden waren. Und für solche feineren Muster dürfte das Ratignier-Pervilhacsche Verfahren wohl in erster Linie in Betracht kommen, da gröbere Muster sich aus stärkeren Kunstseidefäden auf der Tüllmaschine herstellen lassen (vgl. R. Straube, Elsässisches Textil-Blatt, 1910, Nr. 21, Seite 436).

Verfahren zur Herſtellung plaſtiſcher Maſſen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin.

Eine stattliche Anzahl künstlicher plastischer Massen findet heutzutage zu den verschiedensten Zwecken Verwendung und nimmt ihre Herstellung eine zweifellos wichtige Stellung in der chemischen Industrie ein; die Vielgestaltigkeit dieses Gebietes der Industrie tritt deutlich in der Patentliteratur des In- und Auslandes zutage. Von Interesse dürfte es daher sein, die verschiedenen Vorschläge kennen zu lernen, die den technischen Ausbau dieses Teiles der chemischen Industrie bezwecken und zur Gewährung der zahlreichen einschlägigen Patente in den in erster Linie hier in Betracht kommenden Staaten (Deutschland, Oesterreich, Schweiz, Frankreich, England und Vereinigte Staaten von Nordamerika) führten. Die Gesamtheit dieser Patente gibt einen instruktiven Ueberblick darüber, mit welchem Eifer und in welcher Richtung auf dem beregten Gebiete gearbeitet worden ist. In den folgenden Artikeln ist die gesamte hier in Frage stehende, d. h. die chemischen Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung plastischer Massen betreffende Patentliteratur zusammengestellt und finden diese Zusammenstellungen in den laufenden Patentberichten der Zeitschrift eine dauernde Ergänzung.

I. Das Celluloid und die celluloidähnlichen Massen.

Unter den verschiedenen, eine mannigfache Verwertung gestattenden plastischen Massen nimmt ohne Frage das Celluloid eine überaus wichtige Stellung ein und hat es demzufolge nicht an Vorschlägen gefehlt, dieses Produkt in möglichst einfacher Weise herzustellen und auch durch andere ähnliche Eigenschaften zeigende Massen zu ersetzen.

Das Celluloid stellt bekanntlich eine Lösung von Nitrocellulose in Kampher dar. Zu seiner Herstellung geht man von der Cellulose, die in Form von Papier, Baumwolle, Leinen, Hanf, Lumpen, Holz usw. zur Verfügung steht, aus. Dieses Rohmaterial wird getrocknet und sodann mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (der sogenannten Nitriersäure oder dem Nitriergemisch) unter ev. Zusatz von salpetriger Säure behandelt. Die auf diesem Wege erhaltene Nitrocellulose wird zwecks Entfernung der Säuren gewaschen (mit Wasser, dem ev. geringe Mengen Soda, Ammoniak oder Wasserglas zugesetzt sind) und hierauf getrocknet. Das Nitroprodukt wird hierauf mit festen oder flüssigen Lösungsmitteln in Teigform übergeführt und mit Kampher innig gemischt und das Gemisch unter Erwärmen gepreßt.

Dieses soeben geschilderte Verfahren, sowie einige einfache in diesem Verfahren verwendbare Vorrichtungen, wie z. B. eine zu der zum Zusammenpressen der Nitrocellulose-Kamphermasse dienenden durch Wasserdampf erwärmten hydraulischen Presse vorgesehene Kondensationsvorrichtung für die Dämpfe der Lösungsmittel

r Google

bildet den Gegenstand des (erloschenen) D. R.-Patentes Nr. 6828 (Tribouillet und de Besaucele).

Um die Lösung der Nitrocellulose im Kampfer zu beschleunigen, wendet man nach Vorschlag von Magnus & Co. (D. R.-Patent Nr. 8273) zweckmäßig mit Kampfer gesättigten Aether an. Rührt man die Nitrocellulose in diese Lösung ein, so entsteht eine durchscheinende, gallertartige klebrige Masse, die zwecks völliger Lösung des Nitroproduktes in dem Kampfer so lange zwischen zwei übereinanderliegenden Walzen gewalzt werden soll, bis das Produkt plastische Eigenschaften zeigt. Zwecks Herstellung von Kugeln werden die gewalzten dünnen Platten zusammengerollt und nach teilweiser Verdunstung des Aethers auf einer Kreisraspel grob pulverisiert. Die letzten Reste des Aethers werden durch Erhitzen des Celluloids auf einem Wärmetisch bei etwa 100° verjagt und das nun völlig ausgetrocknete Material wird in erwärmten Metallformen einer andauernden Pressung ausgesetzt. Erwärmt man die Pressen in den Preßformen allmählich auf 120°, so erhärtet die Masse.

Um die Cellulose zu reinigen und leichter in Pyroxylin überführbar zu machen, unterwirft H. de Chardonnet die Cellulosematerialien während 6—8 Stunden einer Temperatur von 150—170° C. (britisches Patent Nr. 19560/1891).

Nach Angaben der Patentschrift Nr. 50921 ([illegible]) wird zum Entwässern der Nitrocellulose, was mit Rücksicht auf ihre Neigung, unter Druck im annähernd trockenen Zustande zu explodieren, nicht ohne Gefahr durchzuführen ist, komprimierte Luft vorteilhaft verwendet und diese durch die schichtenweise zwischen Zeugstücken übereinandergelegte und unter dem Druck einer hydraulischen Presse stehende Nitrocellulose hindurchgeschickt. Den Rest des durch den Druck und die Luft noch nicht entfernten Wassers will der genannte Erfinder durch Alkohol verdrängen und dann zwecks Entfernung des Alkohols wieder Luft durch das Material hindurchblasen. Die Patentschrift läßt auch eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung erkennen.

Um jede Gefahr einer Explosion bei der Verarbeitung der Nitrocellulose auf Celluloid zu vermeiden, geht Benjamin (amerikanisches Patent Nr. 677012) in der Weise vor, daß er die Nitrocellulose, den Kampfer und ein geeignetes Lösungsmittel wie Alkohol oder Aether mit Hilfe flüssiger Luft in den gefrorenen Zustand überführt, hierauf mahlt und diese erst mechanisch mischt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade bis zur gewöhnlichen Temperatur erwärmt und auf diesem Wege ein homogenes Gemisch von gewünschter Beschaffenheit erzielt.

Die folgenden Vorschläge betreffen zumeist die Behandlung des fertigen Celluloids bezw. der aus diesem hergestellten Gegenstände.

So schlägt Neupert (D. R.-Patent Nr. 40273) vor, zwecks Erzielung waschechter farbiger Muster auf Celluloid das letztere mit einer aus Wachs und Pottasche bestehenden Masse zu überziehen und sodann in Alkohol gelöste Farben aufzubringen.

Waschechte Drucke erzielt Meyer (D. R.-Patent Nr. 44129) auf dem Celluloid dadurch, daß er das Celluloid vor Ausführung des Druckes mit einem sowohl die Oberfläche des Celluloids, als auch den aufzudruckenden Farbstoff lösenden Mittel, wie Alkohol, Aether und dgl. befeuchtet. Beim Bedrucken dringen dann die aufgelösten Farbstoffanteile in das Celluloid ein und verbinden sich innig mit ihm.

Ebenfalls waschechte Muster beim Bedrucken von Celluloid will die Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Mannheim erzielen. Sie geht in der Weise vor (D. R.-Patent Nr. 45131), daß sie zum Drucken in Essigsäure, Eisessig und dgl. gelöste Farbstoffe benutzt und zwecks Verhinderung des Ausfließens der letzteren die Oberfläche des zu bedruckenden Celluloids mit Terpentinöl oder geschmolzenem Terpentinwachs befeuchtet.

Aree bedruckt Celluloid, indem er die Farben oder das Muster durch Platten oder Walzen vertieft eindruckt und hierauf die so bedruckten Stücke mit einem durch Erhitzen verflüssigten farblosen transparenten Ueberzug versieht (D. R.-Patent Nr. 45624). Auf diesem Wege sollen die bedruckten Gegenstände, z. B. Wäsche, gegen den Schweiß des Körpers oder die Reibung der Kleider geschützt werden.

Mustern kann man nach Patent Nr. 54819 Celluloidplatten oder -Folien dadurch, daß man durch Gravieren irgend eine Zeichnung in die Platten einprägt, letztere darauf beizt oder färbt und schließlich heiß preßt (Jervis).

Durchsichtige Celluloidplatten, die als Spiegel Verwendung finden sollen, erhält man nach Knyl (D. R.-Patent Nr. 58500) in der Weise, daß man die Platten mit Metall bringt.

Will man die Celluloidflächen für den Farbendruck vorbereiten, so kann man sie nach dem Verfahren [illegible] in folgender Weise behandeln (D. R.-Patent Nr. 61044). Man rauht die Oberfläche mit einem Sandstrom, wäscht sie mit Wasser oder Alkohol und bedeckt sie mit einem Firnis (aus 2 Teilen Oelfirnis, 1 Teil reinem Kopalfirnis und 1 Teil Terpentinöl). Hierauf wischt man die gefirnißte Fläche ab und bedeckt sie mit einem Gemisch gleicher Teile Magnesium- und [illegible]. Nach Verlauf mehrerer Stunden wischt man das Pulver ab und glättet die eine große Affinität für Druckfarben zeigende Oberfläche.

Um den weißen Celluloidgegenständen eine elfenbeinartige Maserung zu verleihen, geht die Offenbacher Celluloid-Fabrik Schreiner & Sievers in der Weise vor, daß sie die ersteren mit einem Lack überzieht, in diesen die beabsichtigte Maserung einritzt und die so freigelegten Stellen mit einer das Celluloid angreifenden Flüssigkeit (Eisessig, Essigsäure, Aceton usw.) beizt, worauf der Ueberzug entfernt und die Oberflächen geschliffen und poliert werden (D. R.-Patent Nr. 71 20).

Zur Herstellung von Celluloidgegenständen durch Gießen wendet Karl Stoedfoß (D. R.-Patent Nr. 125620) eine Masse an, die aus (in Aceton) gelöstem Celluloid, einem Füllstoff (Magnesia, Schlämmkreide oder dgl.) und Glycerin besteht. Die Masse soll eine schnelle Erstarrung aufweisen, ohne die Elastizität des Celluloids zu beschränken.

Celluloidflächen lassen sich weich und plastisch machen, wenn sie mit einem Gemisch eines Lösungsmittels und einer Fettsäure oder eines fetten Oeles bestrichen und kurze Zeit der Luft ausgesetzt werden (Petit, D. R.-Patent Nr. 119365, britisches Patent Nr. 22807/1899).

Das nämliche Ziel verfolgt das Verfahren Cave-Browne Cave (D. R.-Patent Nr. 178944), das darin besteht, das Celluloid den Dämpfen einer aus Alkohol und Holzgeist bestehenden Mischung, in der auch Kampfer gelöst sein kann, auszusetzen. Analog ist das mit Aceton-, Aether- oder Alkoholdämpfen arbeitende Verfahren Kline (amerikanisches Patent Nr. 767646).

Das Glänzendwerden von Celluloidgegenständen sucht Homberger (D. R.-Patent Nr. 164912, französisches Patent Nr. 315405, britisches Patent Nr. 17232/1904, schweizerisches Patent Nr. 20804) dadurch zu erzielen, daß er die Gegenstände in Bäder aus Essigsäureanhydrid und z. B. Benzol, Essigäther oder dergl., die durch Zusatz von Eisessig verstärkt worden sind, eintaucht. Es gelingt auf diesem Wege auf dem

Google

Celluloid auch beim Trocknen in feuchter Luft im Freien einen schönen Glanz zu erzeugen.

Den Eindruck von Metallglanz (Hochglanz polierter Metalle) auf Celluloidprodukten erzeugt man nach dem Verfahren der Rheinischen Gummi- und Celluloidfabrik in Neckarau-Mannheim (D. R.-Patent Nr. 142454) dadurch, daß man das Celluloid in Form dicht übereinander geschichteter, polierter Folien anwendet, so daß ein Wechsel von lichtdurchlässigen Celluloidschichten und Luftlamellen entsteht. Zur Erzielung gewünschter Metallglanzeffekte verwendet man dabei gefärbte Folien oder Einlagen.

Ein anderes Verfahren der genannten Firma bezweckt die Herstellung ebenholzartigen Celluloids und besteht darin, das Celluloid mit grobkörnigen, schwarzen oder schwarzgefärbten Fremdkörpern (grobem Asbestmehl, Glasmehlstaub u. dergl.) zu vermischen, die sich mit dem zu [illegible] hornigen Masse nicht vereinigen (D. R.-Patent 104738).

Interessant ist es ferner, die Verfahren kennen zu lernen, die den Zweck haben, dem Celluloid die für verschiedene Verwendungszwecke dieses Produktes unangenehme Eigenschaft der Entzündlichkeit bezw. Explosivität zu nehmen.

Als ältestes der hier in Betracht kommenden Verfahren ist wohl das der D. R.-Patentschrift Nr. 17026 (C. E. Clarke in London) zu nennen, das darin besteht, den Pyroxylinkompositionen Oxychloride von Zink, Magnesium oder Blei zuzusetzen. Stroker in Paris suchte das Ziel dadurch zu erreichen, daß er der Celluloidmasse im Augenblicke ihrer Bildung Zinnchlorür zufügte (D. R.-Patent Nr. 45024). Ferner soll man nach den Angaben der Patentschrift Nr. 94797 (M. E. Anselin in Paris, britisches Patent Nr. 6389/1896) unentzündbares Celluloid dadurch erhalten, daß man Celluloid in Aceton löst, diese Lösung mit einer alkoholischen Chlormagnesiumlösung mischt und das Gemisch eintrocknen läßt. Unverbrennliches Celluloid empfiehlt ferner L. Huthing in Paris (D. R.-Patent Nr. 110012, amerikanisches Patent Nr. 625311, britisches Patent Nr. 11927/1898) in der Weise herzustellen, daß man Nitrocellulose und Kampfer mit einer Paste mischt, die aus ätherischem Oel, Vaselinöl, Essigäther, Chlorzink und Gelatine besteht, worauf man die Masse entweder im flüssigen Zustande zum Ueberziehen von Gegenständen aus Celluloid oder anderem Material benützt oder trocknet und wie Celluloid weiter verarbeitet. Man kann der Masse auch einen Zusatz von Alumina, Glimmer, Alaun und Asbest geben. Pillhon schlug vor, zu dem beregten Zwecke der Nitrocellulose-Kampfermischung bezw. dem fertigen Celluloid in Gegenwart von Lösungsmitteln einen oder mehrere Alkylester der Kieselsäure beizumischen und die erhaltenen Mischungen zu trocknen (D. R.-Patent Nr. 149764, französisches Patent Nr. 325336). Ebenfalls der Kieselsäurealkylester bedient sich Clément, um das Celluloid unverbrennlich zu machen (französisches Patent Nr. 402569).

Von älteren hier in Betracht kommenden Verfahren sind noch die folgenden zu nennen:

Gadner und Dugrardin bleichen das Celluloid zunächst durch ein Doppelsalz von Natriumhyposulfit und Magnesiumhyposulfit und einem Gemisch von Melasse, Stärke, Wasser und Salpetersäure und behandeln alsdann das gebleichte und mit Chlorzink vorbehandelte Gut mit dem Reaktionsprodukt von Salzsäure auf Zink und Terpentin. Das auf diese Weise erhaltene, von seinen Erfindern „Celluloseine“ genannte Produkt soll geruchlos und unentzündbar sein (britisches Patent Nr. 21485/1892). Nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 9087/1900 sollen ferner nicht entzündbare Nitrocelluloseverbindungen durch Behandeln von Nitrocellulose mit Aluminiumsalzen (Chlorid, Nitrat) erzielt werden (A. M. Planatti in Paris).

Ebenfalls Aluminiumverbindungen setzen Nogués und Proveux (französisches Patent Nr. 328054 und Zusätze) dem Celluloid zu, um die Entzündlichkeit des letzteren herabzudrücken.

Aehnlich ist das Verfahren von Prost und Michex (britisches Patent Nr. 5130/1905, französisches Patent Nr. 351555).

Proveux hat ferner ein durchsichtiges, plastisches und unentzündbares Produkt aus einem Gemisch von Nitrocellulose, Casein und Glycerin erhalten (französisches Patent Nr. 349081). Das Produkt erhält die Bezeichnung „Caseinit“.

Nach dem Verfahren von Henn (französisches Patent Nr. 322455) erhält man unentzündliches Celluloid dadurch, daß man letzterem Calciumchlorid einverleibt.

Ferner hat Rachinech in Baltimore (österreichisches Patent Nr. 6713, britisches Patent Nr. 2339/1901) gefunden, daß gewisse Salze wie z. B. schwefelsaurer Kalk eine chemische Veränderung des Celluloids und der dieses zusammensetzenden Teile hervorbringt, so daß die leichte Brennbarkeit des Celluloids ganz oder teilweise beseitigt wird. Das Verfahren der Erzeugung derartiger schwer brennbarer Massen besteht darin, daß man den das Celluloid bildenden Stoffen ein basischer oder neutraler Stoff z. B. Kalkhydrat oder kohlensaurer Kalk in Pulverform zugesetzt und dieser durch nachherigen Zusatz von Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt wird. Man kann auch die Celluloidmasse direkt mit schwefelsaurem oder phosphorsaurem Kalk mischen. Später fand Rachinech, daß man auch zu dem gewünschten Ziele gelangt, wenn man dem Celluloidbildungsgemisch Chlorcalcium, Schwefelsäure und endlich Calciumsulfat zusetzt (französisches Patent Nr. 337080, amerikan. Patent Nr. 743422, britisches Patent Nr. 22940/1903).

[In Alkohol gelöstes] Magnesium-, Aluminium- oder Calciumchlorid oder Mischungen dieser sollen nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 28212/1903 und der französischen Patentschrift Nr. 344501 (Parkin) dem Celluloid ebenfalls seine Verbrennlichkeit nehmen.

Hagemann & Co. in Ludwigshafen haben sich in Deutschland die Herstellung von schwer verbrennlichem Celluloid in der Weise schützen lassen (D. R.-Patent Nr. 99577, amerikan. Patent Nr. 657535), daß eine innige Mischung von Nitrocelluloselösung bezw. von Nitrocellulose, die mit Lösungsmitteln zu einer dickflüssigen Masse durchgearbeitet ist, und einer konzentrierten wässerigen Lösung eines leicht löslichen, durch Alkali fällbaren Metallsalzes mit Alkali behandelt und das nach dem Auswaschen mit Wasser resultierende Produkt in der für die Darstellung des Celluloids üblichen Weise verarbeitet wird. Eine gleichfalls schwer entzündliche Masse erhielten J. Schneiber und L. Morane in Paris (französisches Patent Nr. 324121, britisches Patent Nr. 4863/1903) durch Mischen von Lösungen der Nitrocellulose und Celluloseacetat.

Williams und Parkin schlagen vor, eine Celluloidlösung mit Magnesiumchlorid und fein gepulvertem Asbest zu mischen (britisches Patent Nr. 8301/1901).

Gemische von ätherisch-alkoholischen Celluloidlösungen und ebensolchen Eisenchloridlösungen ergeben beim Eindunsten nach der französischen Patentschrift Nr. 337881 und Zusatz, Mabille und Laulurg) schwer bezw. unverbrennliches Celluloid.

Lequin, Pinhery und Donnet wollen dem Celluloid seine Entzündbarkeit durch Zusatz eines Gemisches von Alkohol, Magnesiumsalz, Kaliumbromid, Borsäure, Bleiacetat, Ammoniaksalz, Alaun und oxalsaurem Natron nehmen (französisches Patent Nr. 345415).

Originell ist der Vorschlag Germons (französisches Patent Nr. 34[illegible]292), dem Celluloid ein Salz

Digitized by Google

zuzusetzen, das unter der Einwirkung einer Flamme ein die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas in großer Menge liefert. Er nennt als hier in Betracht kommende Salze: Ammoniumphosphat, -bicarbonat und Magnesiumbicarbonat.

Der Nitrocellulose mischen bei ein Gemenge von geschmolzenem Zinkchlorid, Salmiak, Tetrachlorkohlenstoff und Glycerin Frost und Michey (französisches Patent Nr. 351 555). Nach der Erfindung Lagneaus, Nebels und Vigues stellt man eine übersättigte Lösung von Magnesiumsulfat oder eines anderen in Wasser löslichen, hitzebeständigen Salzes her, vermischt sie mit Amylacetat, Schwefel und Kampfer, worauf man dem Gemisch Nitrocellulose zufügt (französisches Patent Nr. 360 912). Das resultierende Celluloid soll unentzündbar aber durchsichtig sein. Blenchin fügt der Lösung gebleichter Nitrocellulose ein Gemisch von Rizinusöl (oder Glycerin oder Kampfer), 66grädiger Schwefelsäure, Chlorcalcium und Manganchlorid bei und erhält ebenfalls eine unentzündbare, das Celluloid ersetzende, plastische Masse (französisches Patent Nr. 364 690).

Zinkchlorid, Zitronensäure, Aspicöl oder Amylacetat, Schwefeläther, Alkohol, Essigsäure (krist.) und Chlorcalcium verwenden Bethley, Rose & Co. (französisches Patent Nr. 347 303), um der Nitrocellulose die Entzündbarkeit zu nehmen. Bethley, Fouchard und Vignes lassen dagegen einen Kohlenwasserstoff (Aspicöl) auf Tetranitrocellulose einwirken und mischen die erhaltene Masse mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Aether, Aceton, Amylacetat, Alkohol und einer Lösung von Urone selenice (?) (amerikanisches Patent Nr. 894 108, französisches Patent Nr. 368 004, britisches Patent Nr. 11 397/1907).

Während die letztgenannten Mischungen keinen Kampfer enthalten, will Stevens unverbrennliches Celluloid aus einem Gemisch von Kampfer und Nitrocellulose mit Chloriden, die wasserfrei sind, und Alkohol und Essig (und event. Soda) herstellen (britisches Patent Nr. 4390/1908).

Von den neueren einschlägigen Verfahren ist zunächst hervorzuheben dasjenige Woodwards in Boston (D. R.-Patent Nr. 171 428, österreichisches Patent Nr. 23 151, französisches Patent Nr. 344 048, amerikanisches Patent Nr. 803 952, britisches Patent Nr. 9277/1904), wonach das Celluloid mit einer Lösung von Fischleim unter Zusatz von arabischem Gummi und Rüböl gemischt werden soll.

Zu Handgriffen und ähnlichen Gebrauchsgegenständen geeignetes Celluloid oder Nitrocellulose-Mischungen, die nur schwer entzündlich sind, erhält man nach dem Verfahren Parkins (D. R.-Patent Nr. 171 604, britisches Patent Nr. 22 381/1904, französisches Patent Nr. 347 446) dadurch, daß man zu dem gelösten Celluloid oder den Nitrocellulosemischungen gepulverte oder in Alkohol gelöste Borsäure zusetzt.

Marino (D. R.-Patent Nr. 206 471, schweizerisches Patent Nr. 42 529, französisches Patent Nr. 376 399, britisches Patent Nr. 5841/1907, amerikanisches Patent Nr. 893 634) löst wasser- und alkoholunlösliche Erdalkali- oder Metallsalze und versetzt die Lösung mit Kohlenstofftetrachlorid, -bromid, Chlorpikrin, Nitrokohlenwasserstoffen und Celluloid und trocknet die Mischung. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist nicht brennbar, wohl aber ebenso wie das Celluloid durchsichtig, biegsam, elastisch und druckfest.

Films für kinematographische Zwecke aus unentzündlichem Celluloid erhält man nach Audrode (französisches Patent Nr. 395 617) durch Einlegen der Films während 72 Stunden in eine Ammoniumhydratlösung, Waschen und nachfolgendes Einlegen (40 Stunden lang) in eine Aluminiumchloridlösung.

Essigsäure, Gelatine, Nitrocellulose, Zinnchlorür und Magnesiumacetat sind die Ingredienzien, die nach dem Verfahren Lubbée verwendet werden, um unverbrennliches Celluloid zu erzeugen (französisches Patent Nr. 410 973).

In allerjüngster Zeit haben Merckens und Marreo [illegible] empfohlen, gemischte Ester (Acetat) der Cellulose und Ester oder Sulfosäuren der Phenole, Kresole, Naphthole oder deren Derivate miteinander zu kombinieren (französisches Patent Nr. 414 679 und 414 680).

Zum Schluß sei der Erfindung Lindsaye (französisches Patent Nr. 415 517) gedacht, gemäß welcher ein unentzündbares Produkt dadurch erhalten werden soll, daß man Acetylcellulose mit einer Lösung von Triphenylphosphat in Aceton oder dergl. innig mischt.

(Schluß folgt.)

Synthetischer Kautschuk.

Von Dr. Heinrich Loewen in Berlin

(Schluß.)

Vor den folgenden Ausführungen über die Ausgangsmaterialien zur künstlichen Darstellung des Kautschuks soll noch ein neues Patent erwähnt werden, das sich aufs nächste dem zuletzt besprochenen anschließt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat sich durch das französische Patent 417 170 (vom 15. Juni 1910) die Herstellung von Kautschuk aus Isopren schützen lassen; das erste angeführte Ausführungsbeispiel hat größte Aehnlichkeit mit dem der Elberfelder Farbenfabriken: Erhitzen des Isoprens 20 Stunden auf ca. 120° (cf. Erythren 10 Stunden auf 150°); im zweiten Beispiel wird Isopren mit 10% seines Gewichts an konzentrierter alkoholischer Natronlauge versetzt und „genügend lange Zeit" bei 100° gehalten; nach dem Abdestillieren von unverbrauchtem Isopren wird (im ersten Beispiel) der Kautschuk in Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt oder (2) zu einer kompakten Masse zusammengepreßt. Welche Rolle die alkoholische Natronlauge bei der Reaktion spielt, ist nicht ersichtlich, doch wird man wohl in der Annahme nicht fehlgehen, daß sie zur Verbesserung der Ausbeute beiträgt.

Das ursprüngliche Ausgangsmaterial für die Bereitung künstlichen Kautschuks ist, wie schon mehrfach gesagt wurde, das Isopren; daß seine Formel C_5H_8, seine Struktur die eines Diolefins ist, wurde kurz erwähnt, ebenso der Beweis seiner Konstitution (aus dem β-Methylpyrrolidin). Da aber neuerdings auch dem Isopren verwandte Kohlenwasserstoffe zur Kautschukbildung herangezogen werden, sei auf die ganze Gruppe näher eingegangen. Um dem Verständnis von Nicht-Chemikern entgegenzukommen, will ich versuchen, einige allgemeiner gehaltene Grundlagen zu geben, wenn ich mir auch bewußt bin, dabei noch viele Voraussetzungen stillschweigend machen zu müssen. — Die einfachsten Kohlenwasserstoffe sind die Paraffine, zu denen nicht nur die unter dem Namen Paraffin bekannten festen Substanzen, sondern auch solche von ölig flüssiger und selbst von gasförmiger Beschaffenheit gehören. Die Paraffine bilden eine sogen. homologe Reihe, die beginnt mit dem Methan CH_4 (dem einfachsten Kohlenwasserstoff überhaupt), über Aethan C_2H_6, Propan C_3H_8, Butan C_4H_{10} weiter zu Pentan,

Hexan usw. führt; die Strukturformeln (von gewissen hier nicht interessierenden Komplikationen abgesehen) sind vom Aethan ab

CH_3-CH_3, $CH_3-CH_2-CH_3$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$,
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ etc.

Es ist dies das typische Bild einer **homologen Reihe**, in der jedes **folgende Glied das vorhergehende** um $-CH_2-$ übertrifft. Die Paraffine sind charakterisiert durch die **allgemeine Formel** C_nH_{2n+2}; sie heißen auch **Grenzkohlenwasserstoffe**, weil sie die höchste Stufe des Wasserstoffgehalts bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen darstellen; es sind „**gesättigte**" Verbindungen, die Wasserstoff gar nicht mehr, und andere Elemente nur unter Verdrängung vorhandenen Wasserstoffs aufnehmen können. Wie schon zu ersehen ist, endigen die Namen der Paraffine auf „an", wobei die ersten vier Glieder eigene Bezeichnungen haben, die weiteren von den griechischen Zahlworten sich ableiten. — Zu den bekanntesten chemischen Formeln gehören die des Wassers und des Alkohols, H_2O und C_2H_5OH. Die nahe Beziehung dieser beiden wird bei der Schreibweise HOH für Wasser deutlich; das eine Wasserstoffatom ist ersetzt durch die Atomgruppe C_2H_5, **Aethylgruppe** genannt, die durch Wegfall von H aus C_2H_6, dem Aethan, entsteht. Die genaue Strukturformel des Alkohols ist also CH_3-CH_2OH. Aus dieser Substanz kann (z. B. mit konz. Schwefelsäure) Wasser entzogen werden etwa nach dem Schema

$$\underset{H}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}\text{ gibt }CH_2=CH_2+H_2O$$

Während bei der Reaktion das Wasser gebunden wird, entweicht die Substanz $CH_2=CH_2$ als Gas. Sie führt im allgemeinen den Namen **Aethylen**; nach der exakten, einheitlichen „Genfer Nomenklatur" käme ihr die Bezeichnung **Aethen** zu. Wie die Formel zeigt, enthält das Aethen eine doppelte Bindung; es ist die einfachste ungesättigte Verbindung; sie vermag Wasserstoff und andere Elemente zu addieren unter Lösung der einen der beiden Kohlenstoffbindungen, während die zweite Kohlenstoffbindung äußerst festhält. Es entsteht so aus dem Aethen das Aethan:

$$CH_2=CH_2+2H=CH_3-CH_3$$

Auch vom Aethen leitet sich eine homologe Reihe ab: vulgär **Propylen**, **Butylen** etc.,

$$CH_3-CH=CH_2$$
$$CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

in der Genfer Bezeichnung **Propen**, **Buten** etc.; die Namen der ungesättigten Verbindungen endigen, statt wie die Paraffine auf „an", auf „en". — Noch leichter als Wasserstoff addiert das Aethen Chlor unter Bildung von Aethylenchlorid; da dies eine Flüssigkeit von öliger Konsistenz ist, hat das Aethen auch den Namen **ölbildendes Gas** erhalten, und von diesem leitet sich ein allgemeiner Name der homologen Reihe des Aethens ab: den **Paraffinen** entsprechen die **Olefine**; ihre allgemeine Formel ist C_nH_{2n}. Wie von Derivaten der Paraffine zu den Olefinen, so gelangt man von letzteren zu doppelt ungesättigten Verbindungen, die den nicht einwandfreien Namen „**Diolefine**" führen. Da für zwei Doppelbindungen mindestens drei Kohlenstoffatome notwendig sind, so leitet sich das einfachste Diolefin vom Propan ab:

$$CH_3-CH_2-CH_3,\quad CH_3-CH=CH_2,\quad CH_2=C=CH_2$$

Propan Propen Propadien

Da die Endung „en" eine Doppelbindung im Molekül andeutet, so werden in einfacher Weise zwei (und drei) Doppelbindungen durch Einschieben der Zahlsilbe „di" (und „tri") vor „en" kenntlich gemacht. Neben diesen rein systematischen Namen, aus denen der Eingeweihte ohne weiteres die chemische Konstitution der Substanz entnimmt, haben die Körper vielfach noch ihre speziellen Namen, so das **Propadien**: **Allen**.

Hier sind wir nun schon in der näheren Verwandtschaft des Isoprens: auf das Propadien folgt in der Reihe der Diolefine das **Butadien** C_4H_6 (allgemeine Formel der Diolefine ist C_nH_{2n-2}), dessen Methylderivat das Isopren ist. Um die schon früher gebrauchten Bezeichnungen 1,3 Butadien und ähnliche zu erklären, sei hier kurz erwähnt, daß **zwei „isomere" Butadiene** möglich sind:

$$CH_2=C=CH-CH_3\text{ und }CH_2=CH-CH=CH_2$$

1,2 Butadien 1,3 Butadien

Die beiden Schemata zeigen die Bedeutung dieser Nomenklatur wohl zur Genüge. Für uns kommt hier nur das 1,3-Butadien mit seinen Derivaten in Betracht; es ist darum chemisch besonders interessant, weil es die einfachste Substanz mit einem „**konjugierten System**" ist. Unter einem solchen versteht man die aus obigem Schema ersichtliche Kombination zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatompaare; es ist dadurch ausgezeichnet, daß bei der (bei diesen ungesättigten Verbindungen bekannten) Addition sich nicht erst die eine und dann die andere Doppelbindung absättigt, sondern daß zuerst das erste und vierte C-Atom je ein neu hinzutretendes fremdes Atom binden, wobei die übrig bleibende Doppelbindung zwischen dem zweiten und dritten C-Atom eintritt:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+2X\text{ gibt}$$
$$CH_2X-CH=CH-CH_2X$$

diese kann nun natürlich auch wieder gesättigt werden. Aus dem Schema der Kondensation des **Isoprens** zu **Dimethylcyclooktadien** (S. 45) ist zu ersehen, daß hier eine ähnliche Reaktion zu denken ist.

Aus der **Natur** scheint ein Vorkommen der Butadiene **nicht bekannt** zu sein; in einigen Patentschriften wird zwar etwas derart behauptet; doch werden wir weiterhin sehen, wie es um diese Angaben steht. — Das **1,3 Butadien** ist in kondensiertem **Leuchtgas** gefunden worden; sollte es sich hieraus in irgend nennenswerter Weise gewinnen lassen, so würden uns die **Steinkohlen** nach den unendlichen anderen Schätzen, die sie uns beschert haben, auch noch den künstlichen Kautschuk liefern. Das Isopren findet sich bekanntlich in den Destillationsprodukten des Kautschuks; sonst sind die Butadiene nur auf mehr oder weniger komplizierten chemischen Wegen zu erlangen. Zu den einfachsten gehört die Darstellung des **Isoprens aus Terpentin**, dessen Dämpfe man durch glühende Röhren leitet; hierauf bezieht sich ein neueres Patent von **Woltereck** (Engl. P. 27908/1909), nach dem die Terpentindämpfe bei 550—600° C über Eisen geleitet werden; hierdurch soll die Ausbeute an Isopren erhöht werden, doch entstehen, wie sich denken läßt, zahlreiche Nebenprodukte. Ebenso wird es sich wohl bei den Patenten von **A. Heinemann**[1] in London (u. a. Belg. Nr. 210979) verhalten; er geht aus von Acetylen, Aethylen und Chlormethyl. Acetylen $CH\equiv CH$ und Aethylen $CH_2=CH_2$ sollen sich bei dunkler Rotglut zu 1,3 Butadien vereinigen:

$$CH\equiv CH+CH_2=CH_2\text{ gibt }CH_2=CH-CH=CH_2$$

Hierauf wirkt man Chlormethyl CH_3Cl ein; daß bei dieser Reaktion jetzt Isopren entsteht, wie **Heinemann** angibt, ist von vornherein unwahrscheinlich; die Bildungsgleichung wäre:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+CH_3Cl\text{ gibt}$$
$$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2+HCl$$

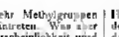
das Endprodukt könnte aber ebensogut sein

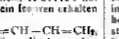
$$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$$

---

[1] Bei der Erwähnung seines Verfahrens auf S. 46 ist ein Irrtum unterlaufen durch die Angaben von **Harries** (Ch. Ztg. 34, 353); Isopren soll sich nicht unmittelbar, sondern durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure polymerisieren.

Digitized by Google





oder es könnten zwei und noch mehr Methylgruppen in den verschiedensten Stellungen eintreten. Was aber das Wichtigste ist: nach aller Wahrscheinlichkeit wird die gebildete Salzsäure sich an eine Doppelbindung anlagern und so das Isopren vernichten; **Harries** hat denn auch nach diesem Verfahren kein Isopren erhalten können.

Da oben die Substanz $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$, das 1-Methyl-1,3-Butadien (= 1,3 Pentadien) erwähnt wurde, sei hier eingeschaltet, daß dieses, sowie das 1-Dimethyl-1,3-Butadien $(CH_3)_2C=CH-CH=CH_2$ und andere in 1 substituierte 1,3 Butadiene dargestellt und von [illegible] und [illegible] (Sitzung der chem. Ges. Heidelberg, Bericht Z. f. ang. Chem. 1906, S. 1330) erfolglos auf die Fähigkeit, sich kautschukartig zu polymerisieren, geprüft worden sind; wir können sie darum weiterhin außer Betracht lassen. Dagegen ist das 2,3 Dimethyl-1,3 Butadien

$$CH_2=C[CH_3]-C[CH_3]=CH_2$$

von Interesse, weil es [illegible] und vielleicht bequem darstellbar ist. Bei der Reduktion von Aceton $CH_3CO\,CH_3$ entsteht unter geeigneten Bedingungen das Pinakon

Wird diesem Wasser entzogen, so entsteht

das 2,3 Dimethyl-1,3 Butadien.

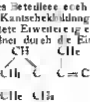
Es würde zu weit führen und auch ohne allgemeineres Interesse sein, wollte ich die im Laboratorium gangbaren Methoden zur Erzeugung von 1,3-Butadienen durchgehen; an technisch in Betracht kommenden und brauchbaren Verfahren wird noch dauernd gearbeitet, hier darf man wohl den Erfolg abwarten, ehe man sich mit ihnen näher beschäftigt. Die völlige Lösung des Problems der Darstellung künstlichen Kautschuks ist von eminenter wirtschaftlicher Bedeutung; betrug doch Deutschlands Import an Rohgummi 1910 ca. 145 Millionen Mark! Da augenblicklich das Kilo Parakautschuk ca. 13 Mk. kostet und vielleicht mit dem Heranreifen der Plantagen der Preis noch fallen wird, so ist klar, daß ein rentables Verfahren billiges Ausgangsmaterial haben und mit guten Ausbeuten ein gutes Produkt liefern muß. Leider ist mir bisher kein synthetischer Kautschuk zugänglich gewesen, so daß ich aus eigener Anschauung über seine Eigenschaften nichts auszusagen vermag. Mit allem Vorbehalt möchte ich wenigstens wiedergeben, was ich von ihm gehört habe: das Produkt ist durchscheinend, von gelber bis bräunlicher Farbe, seine Konsistenz macht den Eindruck einer sehr steifen Gelatine. Ob die Masse auch „Nerv" besitzt, konnte ich nicht erfahren, weil meine Gewährsleute wohl den synthetischen, aber keinen natürlichen Kautschuk gesehen hatten, ihnen also jeder Vergleichsmaßstab fehlte.

Von einem wissenschaftlichen Erfolg der Kautschuksynthese zu sprechen, ist man jedenfalls schon voll berechtigt; die Kunde von diesem Erfolg spricht aus einer Reihe von Patentschriften, in denen die Darstellung künstlichen Kautschuks beschrieben ist, in der denn irgendwo auch der Name Isopren vorkommt, wobei man billig annehmen darf, daß hier bereits der Begriff des Isoprens selbst eine kautschukartige Erweiterung gefunden hat. Z. B. stellt [illegible] (Franz. P. 365047) künstlichen Kautschuk (von den Eigenschaften des Produktes aus „Hevea Guyanensis" — genannt ist Hevea, die Mutterpflanze des Parakautschuks!) her, indem er Sonnenblumensamenöl in einen Faktis überführt, dazu „Mateit", ein madagassisches Pflanzenprodukt, und „Isopren" mischt. Dieses Isopren wird aus Amylalkohol durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure im Luftstrom hergestellt; jeder Beweis dafür, daß die bei 117° aus dem Reaktionsgemisch entweichende Substanz wirklich Isopren ist, fehlt. — Ein anderes Patent, in dem Isopren in dieser Weise erwähnt wird, ist das von **Blum und Carpenter** (Belg. P. 211161); sie erhalten das „Isopren" bei der Vergärung (fermentation) von [illegible], die bei 60° vorgenommen wird, zusammen mit anderen Terpenkörpern in Form einer schleimigen Masse; daß der Isopren bei 37° bereits siedet, ermöglicht hier die Entscheidung, daß in dem Schleim Isopren jedenfalls nicht vorliegt. Interessant ist auch, daß diesem Isopren-Schleim ein Stickstoff-Derivat des Irons, des riechenden Prinzips der Iris-Wurzel, beigemischt wird! Dafür heißt das Endprodukt des Prozesses auch gleich künstlicher **Para-Kautschuk**. Man kann sich dem Eindruck nicht verschließen, daß in diesen und ähnlichen Fällen die wissenschaftlichen Namen herhalten müssen, um dem Gegenstand ein besseres Ansehen zu verleihen; darum ist auch jetzt noch den Patenten, die künstlichen Kautschuk zum Gegenstand haben, mit einiger Skepsis zu begegnen: bezeichnete sich doch noch vor einigen Jahren ein „Zacher-Gummi" als synthetischer Kautschuk, machte großes Aufsehen und war — Chromgelatine und löslich in Wasser. Daß auch jetzt noch geradezu originelle Patente herauskommen, mag zum Schluß das belgische Nr. 221264 von **Choumet** beweisen, betitelt „Caoutchouc Artificiel". Aus der Reihe der Ingredienzien seien angeführt: Flechte, trockene Feigen, Stärkezucker, Gelatine, Teig und Schwefel, fettes Oel, Wachs, Firnis und — Schweinespeck! Es steht nur zu fürchten, daß mit dem so verwandten Speck nicht einmal mehr Mäuse sich werden fangen lassen.

Am Ende unserer Betrachtungen stehen wir vor folgenden Tatsachen: wissenschaftlich steht fest, daß Substanzen von den Eigenschaften des Kautschuks aus 1,3 Butadien und Derivaten desselben herstellbar sind; zur Gewinnung dieser Butadiene liegt eine Reihe von Möglichkeiten vor. Aufgabe der Zukunft ist es nun, daraus die technisch brauchbaren auszufinden. Hoffen wir, daß es der deutschen Industrie gelingt, in recht kurzer Zeit der wissenschaftlichen die technische Lösung des Problems der synthetischen Darstellung des Kautschuks folgen zu lassen.

P. S. Eine neue Patentanmeldung (F. 29898 Kl. 39b) der **Elberfelder Farbenfabriken** (zwar schon eingereicht am 27. XII. 1909, aber erst ausgelegt am 26. I. dieses Jahres) scheint auf diesem Wege ein gutes Stück vorwärtszuführen. Ihr Gegenstand ist: **Verfahren zur Darstellung von Kautschuk ersetzenden Substanzen**. Sie bestätigt aufs Neue die **Verschiedenheit der Polymerisationsbedingungen**; es finden sich angegeben: Erhitzen im Autoklaven 24 Stunden auf 150°, 12 Stunden auf 200°, 8 Tage auf 90°—100°, Halten in der Druckflasche ca. 3 Monate bei ca. 35°. Als reaktionsfördernde Mittel finden sich bezeichnet **Ameisensäure** und **K[illegible]**. Auch in den angeführten Beispielen bleibt zum Teil das **Ausgangsmaterial unverändert** und geht ein Teil durch die Entstehung von **Terpenen** verloren. Was die Anmeldung aber so besonders interessant macht, so daß ich sie sofort noch wenigstens in einer Nachschrift erwähnen zu müssen glaube, ist die Mitteilung, daß nunmehr zahlreiche **andere Derivate des 1,3 Butadiens in kautschukartige Substanzen** haben übergeführt werden können. Was ich oben über die 1-substituierten Butadiene sagte, ist jetzt veraltet: nicht nur das 1 ([illegible]) Methyl-1,3 Butadien polymerisiert sich zu Kautschuk, sondern auch

Digitized by Google



dann Dimethyl 1,3 Butadien, ja sogar das 1, 3 Tetramethylbutadien ist dazu imstande. Da die Formeln dieser Körper: $(CH_3)CH = CH - CH = CH_2$

$$(CH_3)_2C = CH - CH = CH_2$$

$$(CH_3)_2C = CH - CH = C(CH_3)_2$$

die Grundform des Butadiens auch hier erhalten lassen, ist bei ihnen die Kautschukbildung nicht überraschend. Eine kaum erwartete Erweiterung erfährt aber der Kreis der Kautschukbildner durch die Einbeziehung der Substanz

die als 1-Isopropenylcyclohexen zu bezeichnen ist und wie ein vergleichender Blick auf die im ersten Teil gegebene Formel des Dipentens lehrt, einen terpenartigen Bau besitzt. Es würde zu weit führen, hier auf die Perspektiven einzugehen, die sich an dieser Stelle der Konstitutionserklärung des Kautschuks vielleicht bieten würden. Der Synthese von Ausgangsmaterialien zur Kautschukherstellung haben sich neue, zum Teil günstigere Felder eröffnet, und daß sie eifrig bearbeitet werden, beweisen eine Reihe von Patentanmeldungen und Patenten, die deutlich zeigen, daß unsere führenden Fabriken mit systematischen Untersuchungen beschäftigt sind. Es bleibt nur zu wünschen, daß der Erfolg sich schneller einstellt als beim Indigo!

Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Kunstharze.

Von Professor Max Bottler in Würzburg

(Schluß.)

4. Gruppe: Harzartige, auf chemischem Wege hergestellte, unschmelzbare und unlösliche Produkte.

Wie schon früher bemerkt wurde, brachte H. Baekeland die Produkte, welche man bei der Kondensation von Phenolen und Formaldehyd erhält, in 2 Klassen unter. Die bereits besprochenen Präparate der 1. Klasse (nach H. Baekeland) sind schmelzbare und lösliche harzartige Körper. Zur 2. Klasse rechnet H. Baekeland die nach den Methoden von Kleeberg, Smith, Luft, Story, Knoll und nach seinem eigenen Verfahren erzielten Produkte, aber nur insofern ihre allgemeinen Eigenschaften in Betracht kommen. Ein jedes dieser Produkte kann durch sehr bestimmte spezifische Eigenschaften, welche einen entscheidenden Einfluß auf seine technische Verwendung haben, charakterisiert werden. Allgemein kann diese zweite Klasse bezeichnet werden als unschmelzbare, harzige Substanzen, welche bei der Einwirkung von Phenolen auf Formaldehyd entstehen. Vorgenannte Produkte bilden die 4. Gruppe der künstlich hergestellten Harzpräparate. Es gehört hierher der Körper, der von H. Baekeland als „Bakelit" bezeichnet wurde. Bakelit ist vollkommen unlöslich, unangreifbar von beinahe allen Chemikalien, ein vorzüglicher Isolator für Wärme und Elektrizität und hat ein spezifisches Gewicht von 1,25 bis 1,26. Es ist sehr hart, weit härter wie Schellack und sogar wie Hartgummi. Eine ausgezeichnete Eigenschaft von Hartgummi und Zelluloid besitzt es aber nicht, nämlich es ist nicht so elastisch und biegsam. Wenn man mit dem bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd (nach der Methode von H. Baekeland) zuerst gewonnenen Produkt — welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, klebrig oder zähe und fest sein kann und vom Erfinder als „A" bezeichnet wird — in seiner flüssigen Form ein Stück Holz überzieht und dann etwa eine Stunde im sogenannten Bakelisator behandelt, so wird es mit einem harten, glänzenden Ueberzug von Bakelit versehen. Dieser ist jedem Lack, sogar dem teuersten Japanlack, weit überlegen. Es werden auch die Kondensationsprodukte „B" und „C" (so benannt von H. Baekeland) technisch verwertet.

Bezüglich der bei der 3. Gruppe erwähnten löslichen, schmelzbaren harzartigen Kondensationsprodukte, welche L. H. Baekeland allgemein als „Novolak" bezeichnet, dürfte noch zu bemerken sein, daß anscheinend „Novolak" sei eine definierte chemische Verbindung, welche sich in Salzen auflösen läßt und unter bestimmten Bedingungen in „Bakelit" übergeführt werden kann. Knoll & Co.[1] entdeckten in jüngerer Zeit, daß bei der Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden eine Beschleunigung der Erhärtung dieser Produkte dadurch bewirkt werden kann, daß man den fertig kondensierten, aber noch flüssigen Massen Säure zusetzt. Es werden bei diesem Verfahren harte, hoch glänzende, unlösliche Produkte gewonnen, die sich nach gründlichem Waschen mit 10%iger Sodalösung in einfacher Weise färben, bohren, schleifen und polieren lassen.

5. Gruppe: Resinite, d. s. harzige, auf chemischem Wege erzeugte Produkte, welche sich bezüglich ihrer Eigenschaften von allen Natur- und Kunstharzen unterscheiden.

Die 5. Gruppe der künstlich erzeugten Harzprodukte bilden die von H. Lebach entdeckten Verbindungen, welche der Erfinder mit dem Namen „Resinite"[2] belegte. Letztere entstehen, wenn man sich bei der Einwirkung von Formaldehyd auf kristallisierte Karbolsäure (Phenol) neutraler oder alkalisch reagierender Salze als Kontaktmittel bedient. Die Reaktion kann zu jedem beliebigen Punkte unterbrochen werden, um dann das erzielte Zwischenprodukt im geeigneten Augenblick noch an einer anderen Stelle weiter zu verarbeiten. Die erste Einwirkung liefert die Resinitmasse A, welche sich zum Härten und Wasserfestmachen von Holz, Pappe und anderen porösen Stoffen eignet. Tannenholz mit dieser Masse imprägniert, erhielt eine solche Härte und Festigkeit, daß der Hobel daran stumpf wird. Bei weiterer Einwirkung der betreffenden Stoffe entsteht die Resinitmasse B, welche in Formen gegossen und auf 80° erhitzt, ein rubin- oder purpurrot durchsichtiges oder durchscheinendes unschmelzbares und gegen chemische Einwirkung sehr beständiges Produkt, das eigentliche reine Resinit, darstellt. Dieses Präparat eignet sich besonders für Schmuckgegenstände, wie Hutnadelköpfe, Gemmen und dergleichen. Auch als Ersatz für Email und Emaillack bei Schildern hat Resinit große Vorzüge, da es, wie erwähnt, im erhärteten Zustande vollständig unveränderlich und unangreifbar ist. Das 3. Reaktionsprodukt ist die Resinitmasse C. Diese erstarrt auf Zusatz von verdünnten Säuren in kurzer Zeit (10 Minuten), erhärtet und bildet dann ein homogenes, elastisches und leicht zu bearbeitendes Produkt.

---

[1] D. R. P. 211 194, Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

[2] Zeitschr. f. angew. Chemie H. 30 p. 1590.

Digitized by Google

Es dient in dieser Form als Ersatz für Steinnuß, Horn, Zelluloid usw. und hat besonders vor letzterem den großen Vorteil, daß es absolut nicht feuergefährlich ist. Aus Kunstmasse C können daher Knöpfe, Griffe, Schilder, Intarsien und viele andere Gegenstände hergestellt werden.

6. Gruppe: Schellacksurrogate und andere Harzprodukte (künstliche Terpentine und Asphalte)

Die 6. Gruppe der künstlich hergestellten Harzpräparate enthält diejenigen Produkte, welche größtenteils als Schellackersatz dienen und durch Zusammenschmelzen natürlicher Harze — mitunter unter chemischer Behandlung (z. B. Chlorierung) und Beimengung verschiedener Materialien — erzeugt werden. Anschließend an diese Produkte sollen auch die künstlichen Terpentine und Asphalte kurz besprochen werden. Wie schon früher (S. 8) erwähnt wurde, verwendet man verschiedene, auf rein chemischem Wege gewonnene harzige Produkte als Schellackersatzmittel. Letztere wurden aber seither auch in der Weise hergestellt, daß man natürliche Harze, wie Akaroidharze, Manilakopal, Kaurikopal, Sandarak, Dammar und Kolophonium mit Terpentinen zusammenschmolz und der erhaltenen Masse behufs Qualitätsverbesserung auch noch indischen Schellack beifügte. Bei Verwendung größerer Mengen von Kolophonium und Terpentin erzielte man sehr geringwertige, bei geeigneter Mischung der anderen Harze (besonders bei Zusatz von vegetabilischen Wachsarten) bessere, hell- und dunkelfarbige Schellackersatzmittel (Schellacksurrogate), welche wohl gewisse Eigenschaften des natürlichen Schellacks besaßen, jedoch das Naturprodukt nicht ersetzen konnten. Infolge der seit dem Jahre 1907 eingetretenen Verbilligung des natürlichen Schellacks haben die Schellacksurrogate an Bedeutung verloren; es sollen deshalb nachstehend nur einige der wichtigeren kurz charakterisiert werden.

Ein Verfahren zur Umwandlung von Harzen in für Polier-, Lackier- und andere Zwecke geeignete schellackähnliche Produkte ließen sich G. Elkeles und E. Kile,[1]) Berlin, patentieren. Es werden in Spiritus und fetten Oelen meist unlösliche Harze (Kopale, Bernstein u. dergl.) in einer alkalischen Lösung aufgelöst und dieser Lösung setzt man zuerst Natriumhypochloritlösung und dann verdünnte Mineralsäure zu, um das gechlorte Harz auszuscheiden. Bei dieser Methode findet eine Chlorierung (nicht nur eine Bleichung) statt und das Chlor tritt erst bei der nötigen Zersetzung der Harze aus. Die gewonnenen Harzprodukte stellen nach dem Auswaschen und Trocknen Körper von kristallinischem Gefüge dar, zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die Rohharze und sind als Polier- und Lackiermittel, sowie für Isolierzwecke usw. gut geeignet. Mittels einer leichten Oxydation während oder nach der Ausfällung gewinnt man Produkte, welche direkt alkohollöslich sind und als Ersatz für Schellack u. dgl. dienen können. Karl Ludwig[2]) Schöneberg (Mecklenburg) stellt Schellackersatzmittel (Aubutschellack) für Polierzwecke aus Rohharzen und Holz- oder Leinölsäure in der Weise dar, daß in der durch Verseifung aus den Rohharzen gewonnenen Harzseifenlösung die Holz- oder Leinölsäure aufgelöst und aus der Lösung das Gemisch von Harzsäuren mit Holz- oder Leinölsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure ausgefällt wird.

Rubinum-Schellack (G. Ruth, Wandsbeck-Hamburg) ist auch ein Schellackersatz; man kann mittels desselben vollständig feste, nicht spröde Ueberzüge (bezw. Polierflächen) herstellen. Das Präparat wird in Alkohol (95%) aufgelöst und man erhält bei einem Verhältnis von 1 Teil Rubinum-Schellack und 2 Teilen Alkohol sehr gute Polierlacke. Das Polieren, welches ausschließlich mit Paraffinöl zu erfolgen hat, soll (nach G. Ruth) schneller von statten gehen, als das Polieren mit gewöhnlicher Schellackpolitur und Leinöl. Hermann Lösch,[3]) Hannover, verwendet zur Gewinnung eines Schellacksurrogates die Rückstände der Cottonölraffination. Der Rückstand der Raffination von rohem Cottonöl mittels Laugen enthält — neben Seife und Neutralfett — die pflanzlichen, aus Harzen, Eiweißstoffen etc. bestehenden Verunreinigungen, deren Menge bis zu 40—50% der Trockensubstanz betragen kann. Man ermittelte, daß eine Trennung der Nichtfettstoffe von dem im Rückstand der Cottonölraffination noch enthaltenen Fett dadurch möglich wird, daß der Rückstand zunächst einer Oxydation in alkalischer Lösung unterworfen wird, wodurch die Nichtfettstoffe ihre Fettlöslichkeit verlieren und dabei in schellackartige Produkte übergehen. Nach der Oxydation fügt man Säure hinzu, wobei Trennung des Säurewassers von einer pulverförmigen oder fettigen Masse stattfindet. Diese wird abgehoben und in bekannter Weise mit einem Fettlösungsmittel ausgezogen. Es hinterbleibt eine amorphe, harzartige Masse, welche schellackartige Eigenschaften besitzt. Wie schon früher bemerkt wurde, hat man bis jetzt einen vollkommenen Ersatz für Schellack noch nicht gefunden und es ist ein solcher auch kaum erreichbar. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß man ernstlich bestrebt war, schellackähnliche Produkte teils aus natürlich vorkommenden Harzen durch Schmelz- oder Fällungsverfahren herzustellen, teils sogenannte synthetische Harze aus nicht harzartigen Substanzen zu erzeugen. Manche dieser Schellacksurrogate haben auch den gestellten Anforderungen im ganzen ziemlich gut entsprochen. Von Seite einiger Patentinhaber (für Schellackersatz) wurde die Fabrikation (wegen der bereits oben erwähnten Verbilligung des Naturproduktes) eingestellt. Gegenwärtig wird auch wasserlöslicher Schellackersatz[4]) nach einem eigenartigen Verfahren hergestellt. Man bereitet eine alkalische warme Manilakopallösung und setzt dieser eine dicke gleichartige Gallerte zu, welche durch Verrühren von Kasein mit Salmiakgeist erzeugt wurde. Nach einigem Durchrühren vereinigt sich die Mischung; letztere wird auf reine flache Blechformen, die mit einem Rand versehen sind, ausgegossen, und dann läßt man sie anfänglich bei niedriger, sodann bei ca. 105° in einem Trockenschrank gänzlich trocknen, sodaß sie sich durch Abklopfen abnehmen läßt. Das erhaltene Produkt ist wasserlöslich, und es kann unter Zusatz von Borax oder Salmiakgeist mit warmem Wasser eine Lösung hergestellt werden. — Man stellt auch künstliche Terpentine her, aber für deren Verwendung liegt eine Notwendigkeit nicht vor. Für gewöhnliche Lacke genügen die amerikanischen, französischen und österreichischen Terpentine und einen vollwertigen Ersatz für Lärchenterpentin bietet im ganzen doch keiner der insbesondere in Deutschland viel vertriebenen sogen. venetianischen Terpentine, welche mit dem Lärchenterpentine nur das Aussehen gemein, sonst aber meist ganz andere Eigenschaften haben. Jedoch kommen gegenwärtig im Handel unter der Bezeichnung „Venetianer Terpentin[5])“ auch Produkte vor, welche frei von Harz, Harzöl und anderen minderwertigen verbilligenden Beimischungen sind; sie eignen sich deshalb bestens für die Lackfabrikation. Künstliche Asphalte, d. h. die Rückstände der Braun-, Steinkohlen- sowie der Petroleumdestillation haben Be-

---

[1]) D. R.-P. Kl. 22h, Nr. 187844 v. 5. V. 1906.

[2]) D. R.-P. Kl. 22h, Nr. [illegible] v. 26. I. 1908.

[3]) D. R. P. Kl. 22h, Nr. 220[illegible] v. 26. 8. 1909. Chem. Zentralbl. 1910, I, p. 1432.

[4]) Seifens. Ztg. d. Bay. Ind. u. Gew. 1910, Nr. 48.

[5]) Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbeck-Hamburg.

Digitized by Google

rechtigung, da sie zur Bereitung billiger Eisenlacke verwendet werden können. Die Rückstände der Fettsäuredestillation etc. (Stearinpech, Baumwollsaatpech etc.) dienen für die Herstellung besonderer Lacke, welche man hohen Temperaturen aussetzt. Die vorgenannten Produkte werden aber leider auch als Verschneidungsmittel für natürliche Asphalte benützt. Gegenwärtig kommen künstliche Asphalte unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Asphaltersatz, syrisch. Asphaltersatz für Cuba-Asphalt u. dgl. vor; sie lassen sich an Stelle der natürlichen Produkte verwenden. Nach Valenta[1]) kann künstlicher Asphalt dadurch hergestellt werden, daß man gewöhnliches Kolophonium in einem Tiegel schmilzt und in das geschmolzene Harz Schwefel einträgt; es entsteht hierbei eine dunkle Masse. Beim Erhitzen des letzteren auf 250° C bleibt im Tiegel ein fast schwarzes, schwefelhaltiges, pechartiges Harz zurück, dessen Eigenschaften denen des syrischen Asphalts sehr ähnlich sind. Das Harz ist in Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die braun gefärbte Benzollösung hinterläßt, in dünnen Schichten auf Glas ausgegossen, beim Eintrocknen einen festen Lackschichte, welche eine auffallende Lichtempfindlichkeit zeigt und zwar ungefähr in demselben Maße wie syrischer Asphalt, den man bekanntlich in der Photographie zu heliographischen Metallätzungen benützt. Bezüglich der Benutzung von Surrogaten — speziell in der Lackfabrikation — ist zu bemerken, daß man diese im allgemeinen, insbesondere wenn es sich um die Herstellung neuer billiger Produkte handelt, als Fortschritt begrüßen kann. Als ein Rückschritt muß aber die leider oft geübte Verschneidung (Verfälschung) guter Fabrikate mit Surrogaten bezeichnet werden.

---

[1]) Bottler, Harze und Harzindustrie (Jänecke, Hannover).

Kunstleder.

Von Dr. Hans Sichling.

Der histologische Aufbau jener Schichte der natürlichen Körperbedeckung des Tieres, die man mit Lederhaut (Corium) bezeichnet, ist für die Lederfabrikation von großer Bedeutung, nicht nur weil von ihrer möglichst schonenden Behandlung während der Fabrikationsprozesse die Qualität des Leders ganz wesentlich abhängig ist, sondern weil das komplizierte Geflecht von Bindegewebssträngen überhaupt die außerordentlich vielseitige Verwendung des fertigen Leders ermöglicht. Von dem zarten Glacéleder, dem feinen Leder für Buchbinder und Portefeuillewaren, von dem Lackleder, vom Oberleder für Schuhfabrikation bis zu den schweren Geschirr-, Riemen- und Sohlledersorten ist eine selbst vom Fachmann nur schwierig übersehbare Reihe von Fabrikaten mit vielen Zwischengliedern, Produkte, die zudem nach den verschiedensten Verfahren der vegetabilischen und Mineralgerbung erhalten worden sind.

Technik und Wissenschaft wetteifern heute miteinander, um besonders auch den Ansprüchen der stets wechselnden Mode gerecht zu werden. Gerade in Modesachen ist der Verbrauch an Leder in den letzten Jahren besonders groß geworden, und in der wachsenden Nachfrage nach Lederartikeln zu mäßigem Preise sowie im Bestreben, Abfälle aus der Fabrikation und zwar kleine Lederschnitzel aus der Lohgerbung wieder zu verwerten, liegt in der Hauptsache der Grund, weshalb die Herstellung von Kunstleder nach und nach zu einer Industrie von nicht zu unterschätzender Bedeutung angewachsen ist. Die Eroberung des Weltmarktes, die zunehmende Konkurrenz, die Oberflächenkultur unserer Tage haben ja überhaupt den Anlaß gegeben, daß an Stelle der edleren Materialien so oft minderwertigere Stoffe treten, die nur einen Teil der Eigenschaften der ursprünglich gebrauchten gewerblichen Rohstoffe besitzen.

Fragen wir uns nun, was man unter Kunstleder ganz allgemein versteht, so läßt sich nur sagen, daß es eben ein Produkt ist, das an Stelle von echtem Leder verwendet wird. Eine genauere Definition, die aber auch die technische Seite betont, läßt sich nicht geben, weil für die einzelnen Verwendungsarten die verschiedenartigsten Fabrikate im Gebrauch stehen. — Wenn man diese große Zahl der Fabrikate übersieht, die im Handel schlechtweg mit Kunstleder bezeichnet werden, so kann man von Nachbildungen des Leders und von eigentlichen Ersatzstoffen oder Surrogaten sprechen. Es gibt gewisse Papiersorten, die oft in vorzüglicher Ausführung die Farbe und das Korn, den Narben, irgend einer gangbaren Ledersorte haben und die zum Ueberziehen von Holz, Pappe usw. Verwendung finden, genau so wie man Holz mit Blattgold belegt, vergoldet oder ihm durch Anstrich und Maserierung das Aussehen edleren Holzes verleiht. Es handelt sich also hier nur um Nachahmungen von Leder, und man wird solche Stoffe wie bedrucktes, geprägtes Papier nicht als Kunstleder im eigentlichen Sinne bezeichnen dürfen. Anders verhält es sich dagegen, wenn auch neben dem Aeußeren das innere Gefüge, die Textur mit Leder einige Aehnlichkeit besitzt, also in Bezug auf Schnitt und Festigkeit oder Biegsamkeit eine gewisse Uebereinstimmung herrscht. Wir haben da Erzeugnisse vor uns, wie Zelluloid oder Galalith, wie goldglänzende Legierungen, künstliche Edelsteine oder aber Kunstwolle (Mungo, Shoddy) usw. Es sind dies also wirkliche Ersatzstoffe, und zu dieser Gattung müssen wir auch das eigentliche Kunstleder zählen. Im Handel macht man indessen, wie schon erwähnt, keine erheblichen Unterschiede zwischen Nachbildung und eigentlichem Surrogat und man bezeichnet als Kunstleder eben alles das, was an Stelle von Leder Verwendung finden kann und dabei äußerlich dem echten Leder wenigstens ähnlich sieht. Man kann sagen, daß heute mitunter ganz minderwertige Imitationsware noch als Lederersatz Käufer findet; es handelt sich hierbei meist um Papierwaren, die für die allerbilligsten Massenartikel Verwendung finden. Die überwiegende Mehrzahl aber der einschlägigen Erzeugnisse sind mit den modernsten Hilfsmitteln der Technik in einer Vollkommenheit ausgeführt, daß man sie zu den interessantesten praktischen Ergebnissen fortgesetzter Verbesserungen auf wissenschaftlichem und chemischem Gebiete rechnen muß.

Es sei nun in aller Kürze über die Verfahren[1]) selbst einiges gesagt.

Die geschichtliche Entwicklung der Kunstlederherstellung zeigt uns, daß man zuerst namentlich in England in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts wirkliche Erfolge erzielte. Das Wachstuch, ein mit aufgedruckter gefärbter Leinölkomposition mehrmals grundiertes und dann lackiertes Gewebe wie Leinwand, Tuch, Baumwollenzeug oder Filz, wurde mit passend gravierten Walzen gepreßt und nötigenfalls mit künstlichem Narben

---

[1]) Dr. Hans Sichling, Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders. Collegium, Ledermarkt, Frankfurt a. M. 1906, 184. Chemztg. 1906, 484.

Ing.-Chem. Ernst [illegible], Ueber Kunstlederfabrikation. Chemztg. 1910, 22.

Dr. Oscar Kausch, Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Chem. Zeitschr. 1911, 1.

Digitized by Google

versehen. Maroquin, das geschätzte feine Ziegenleder und lackierten Leder sind auf diese Weise schon vor Jahren imitiert worden. Dann kam die Verwendung von Kautschuk in der Wachstuchfabrikation auf, und das Ledertuch wurde in großem Maßstabe hauptsächlich von Amerika und England aus auf den Markt gebracht; die Entwicklung der Papiermaschinen mag auch für die Herstellung dieser Produkte von hervorragender Bedeutung gewesen sein. Die mannigfaltigsten Änderungen und Verbesserungen hauptsächlich der zum Elastisch- und Wasserdichtmachen der Gewebe verwendeten Mischungen wurden vorgenommen und sind in zahlreichen englischen Patentschriften niedergelegt worden. Aus diesen Bestrebungen heraus entwickelte sich, von Frederick Walton in Staines bei London angebahnt, in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Linoleumindustrie, die heute in großer Blüte steht und deren Erzeugnisse allenthalben uneingeschränkte Anerkennung finden[5]. Statt die Gewebe mit Lack und kautschukhaltigen Schichten zu überziehen, wurden Korkmehl und faserige Materialien wie Baumwollabfall, Werg, fein zerrissene Lumpen, Holzspähne und vor allem Lederabfälle selbst mit Leim, Öllack und kautschukhaltigen Massen zusammengekittet und auf diese Weise erreicht, daß das faserige Gewebe, wie es das Leder besitzt, wenn auch natürlich ganz unvollkommen, nachgebildet wird. Daß tierischer Leim, der der Hautsubstanz bekanntlich sehr nahesteht, mit den üblichen Gerbmaterialien vegetabilischer oder mineralischer Natur einem Gerbprozeß unterworfen werden kann, wie die Haut selbst, ist schon längst bekannt und man hat diese Tatsache auch benutzt, um ein lederartiges Produkt zu erzielen. Man hat Baumwollenstoff mit Leim überzogen und dann durch Behandlung mit Lohbrühe „gegerbte Gewebe" hergestellt, die indessen mit dem gegerbten Gewebe, wie wir es in der tierischen lohgaren Haut vor uns haben, natürlich nur sehr wenig Gemeinsames haben. — Lederabfälle selbst werden schon seit langer Zeit zu künstlichem Leder verarbeitet. Sie werden entweder in angefeuchtetem, geraspelten Zustand verwendet und mit Hilfe eines Bindemittels, vor allem Leim, unter hohem Druck vereinigt, so daß Platten von großer Festigkeit und ziemlicher Elastizität entstehen, oder aber es werden gare oder halbgare leichte Lederfalzspäne (dünne Häutchen, die von den gegerbten Fellen zum Zwecke des Egalisierens „abgehobelt" abgefalzt werden) aufeinander geklebt und in der hydraulischen Presse zusammengedrückt; manchmal wird der [illegible] auch als Füllmaterial zwischen die Falzspähne vor der Pressung eingebracht. Diese aus (wenn nötig vorher entfetteten) Lederabfällen hergestellten Artikel spielen als Cuirfantien, Preßleder im Handel eine gewisse Rolle. Die ihrem Aussehen und Gewicht nach sohllederähnliche Ware kann in beliebiger Dicke mit Walzenpressen, die nach Art der Papiermaschinen konstruiert sind, im großen gewonnen werden. In neuerer Zeit werden lederartige Produkte von sehr dünner und leichter Beschaffenheit auch durch Auf- oder Zusammenkleben präparierter eventuell sogar gegerbter Darmhäutchen (Goldschlägerhäutchen) erhalten.

Versuche, die Cellulose zur Gewinnung eines Lederersatzes zu verwenden, sind nicht neu. In Dinglers polytechnischem Journal aus dem Jahre 1864 (Bd. 171, 312) findet sich ein Verfahren von Dr. Alexander Rabe angegeben, das seiner Originalität wegen hier in kurzem Umriß wiedergegeben sei. Rabe bereitet sich eine Celluloselösung, läßt dieselbe auf einer Fläche beliebig stark ausgegossen fest werden, und pergamentiert den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Er wäscht mit verdünntem Ammoniak, dann Wasser, und „animalisiert" hierauf mit Gelatinelösung. Die „den rohen Tierhäuten in vieler Beziehung ähnlichen" Tafeln werden dann mit Gerbstoff oder Alaunbrühe in ein Produkt umgewandelt, das dem Leder nicht nachstehen soll. Der Versuch ist natürlich ohne praktische Bedeutung geblieben — einer der vielen auf diesem Gebiete, die findige Köpfe ausdachten und im Kleinen auch, anscheinend mit Erfolg, ausführten. — Der ungeheure Aufschwung der Celluloseindustrie in den letzten Dezennien hat auf so vielen Gebieten, namentlich aber auch auf die Industrie der Ersatzstoffe bedeutenden Einfluß gehabt, und die Erfolge sind nicht ausgeblieben. Durch einen bestimmten Pergamentisierungsprozeß, dem Cellulosebätter unterworfen werden, und hohem Druck wird die Vulkanfiber gewonnen, eine Masse, die in Form von Platten, was Festigkeit und Härte anbetrifft, der getrockneten rohen tierischen Haut (Pergament) sehr ähnlich ist. In ihren flexiblen Qualitäten ist sie für technische Zwecke mitunter sogar ein sehr wertvoller Ersatz für Leder. Vor allem aber ist es das seit 1869 bekannte Celluloid, das in Lösung angewandt, eine Fülle von Lederersatzstoffen im Großbetriebe in exakter Ausführung herzustellen gestattet. Als Lösungs- resp. Quellungsmittel kommen verschiedene der bekannten flüchtigen Mittel, Amylacetat, Aceton, 94prozentiger Alkohol in Betracht. — Das Pegamoid ist wohl eines der ältesten Präparate, die zur Gewinnung von sehr geschätzten Ersatzstoff in Gebrauch sind; es wurde von einem Photographen in London, wahrscheinlich bei Versuchen für die Herstellung von Celluloidpräparaten entdeckt und der praktischen Anwendung im großen zugeführt. Es bildete sich für diesen Zweck zunächst eine Gesellschaft in England, die in anderen Staaten Filialen begründete. Tuch, Velvet oder dergleichen wird mit lederfarbenem Pegamoid durchtränkt und durch geeignetes Walzen eine lederartige Oberfläche erzielt. Zum Imprägnieren der faserigen Grundstoffe werden nun im übrigen außer Mischungen, die Celluloid in der Hauptsache enthalten, auch noch andere Cellulosestoffe wie Collodium in Verbindung mit trocknenden und auch viskosen Ölen (Rizinusöl), Harzen, ferner Linoleumzement und anderen verwendet. Die Patentliteratur der letzten Jahre enthält verschiedene Verfahren, die als wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete der Kunstlederfabrikation bezeichnet werden müssen und ein Beweis sind für das eifrige Suchen der Technik nach etwas Brauchbarem auf diesem Gebiete. Heute sind die imprägnierten Gewebe die schönsten Nachbildungen der farbigen Luxusleder, denen man eine gewisse Elastizität, Zähigkeit und den gesuchten lederartigen Griff durch Einmischung faseriger Materialien und gummiartiger Stoffe wie Balata oder Guttapercha zu geben vermag. Die verschiedenen gefärbten Mischungen werden durch sinnreiche Vorrichtungen gleichmäßig auf dem Gewebe verteilt, das auf endlosem Band durch Walzen läuft und mit der Masse intensiv durchtränkt wird. Durch Kalandrieren vermittelst heißer Walzen wird Glanz erzeugt und gemusterte Walzen pressen einen bestimmten Ledernarben auf. Eine ganze Reihe von speziellen Verfahren kann hier übergangen werden. Um jedoch zu zeigen, wie mitunter gearbeitet werden muß, sei das der Pluviusin-Akt.-Ges. patentamtlich geschützte Verfahren erwähnt, zur Imitation von Reh-, Gems- und Sämischleder. Es werden hier auf der klebrig gemachten Unterlage (einem Gewebe oder auch Papier) Korkmehl und eventl. feine Velourfäserchen aufgestreut. Die Farbe wird der dem Originalleder genau angepaßt. Nach dem Trocknen und Entfernen der überschüssigen Streumaterialien wird geglättet, satiniert, gewalzen und das Produkt, wenn nötig, mit einem Narben versehen.

Nun sei noch Erwähnung getan der Lederpappe, Leather board oder des Preßspahn, die man

---

[5] Siehe Fr. Limmer, Ueber Linoleum, seine Bereitung und Verwendung. Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 1345.

Digitized by Google

ebenfalls zum Kunstleder rechnet. Es ist dies eine häufig durch Schwerspat oder Kaolin gefüllte sehr harte dabei faserige und außerordentlich elastische gefärbte Pappe, die man im wesentlichen durch sehr starkes Aufeinanderpressen dünner Papierblätter erhält.

Was die **Anwendung** des Kunstleders betrifft, so dürfte heute der größte Teil als **Farbledersatz** für **Galanterie-** und **Portefeuillewaren**, sowie **Möbelbezüge** für Sitzmöbel Verwendung finden. **Gepreßte Leder** aller Art, vor allem auch viele der billigen modernen **Damentaschen** werden in Kunstleder ausgeführt. In der Taschnerei spielt es überhaupt eine hervorragende Rolle und hat das echte Leder ohne Zweifel vielfach verdrängt. Für die Fabrikation von **Mappenartikeln** eignet sich künstliches Leder aber überhaupt ganz vorzüglich, weil es jeder modernen Färbung und Pressung fähig und in absolut gleichbleibender Qualität in größten Mengen relativ billig zu haben ist, dazu kommt noch, daß die Verarbeitung mit Maschinen, das Nähen, oft bei weitem leichter ist als bei gleich starkem Leder. Es wird benutzt für **Koffer**, für **Hüte** und **Mützen** als **Schweißleder**, für **Spielwaren**, zur **Wandverkleidung**, wo es wegen seiner Abwaschbarkeit besonders beliebt ist. Ledertuch und Wachstuch dienen seit langem zu **Bucheinbänden** und für die heutigen Erzeugnisse der Buchbinder sind eine ganze Reihe von Kunstledersorten wie **Granitol**, **Saxonialeinen**, **Dermatoid**, **Victorialeder** im Gebrauch. Dann wird überhaupt, dort wo Wachstuch früher in Verwendung stand — es kommen hier die mannigfaltigsten Zwecke der **Haushaltung** in Betracht — immermehr das Ledertuch und Linoleum eingeführt, die weitaus haltbarer sind. Vulkanfiber in flexibler Form ist für technische Zwecke, wie schon erwähnt, wertvoll und hauptsächlich wegen seiner außerordentlichen Zähigkeit für **Hemmblätter**, **Rollen**, **kleinen Riemen**, **Verpackungen**, **Ventildichtungen**, auch **Koffer** sehr geschätzt. Recht bedeutend ist der Verbrauch von Kunstleder auch in der **Schuhfabrikation**. Als Ersatz für **Oberleder** wird es nur bei billiger leichter Ware beispielsweise bei **Pantoffeln**, **Damenschuhen**, **Reise-** und **Hausschuhen**, zu **Schäften**, **Gamaschen** verwendet. Sehr gut eingeführt hat es sich als dünnes **Futtermaterial** (Druckstoff) zu [illegible] und für **Brandsohlen**, wofür sich besonders Preßleder und Lederpappe auch bei besseren Schuhwaren gut eignen. **Geformte Vorder-** und **Hinterkappen**, **Gelenkstücke** werden aus Papiermasse angefertigt, die in die betreffenden Formen unter sehr starkem Druck eingepreßt werden, die Ware erhält dadurch eine fast hornartige Beschaffenheit. Solche gepreßte Kappen und Gelenkstücke werden übrigens auch durch Übereinanderkleben und scharfes Pressen in Formen, von Leder und Papiermasse erhalten. Natürlich werden auch **Schuhabsätze** aus Preßleder hergestellt, sogar **Laufsohlen** aus Kunstleder finden bei den billigsten Artikeln Verwendung.

Als die Kunstlederindustrie in den 90er Jahren ihren großen Aufschwung nahm, wurde in den Kreisen der Gerber da und dort die Befürchtung laut, die in großer Menge auf den Markt geworfenen Waren könnten der Lederindustrie ernstlich gefährlich werden. Diese Befürchtungen haben sich jedoch im großen Ganzen als nicht berechtigt gezeigt. Im Anfange dieses Berichts wurde schon von dem anatomischen Gefüge der tierischen Haut gesprochen und dieser Bau und die Eigenart der Hautsubstanz selbst im gegerbten Zustand sind es, die sich auf künstlichem Wege wohl niemals werden nachbilden oder ersetzen lassen; ihnen allein verdankt das „gewachsene" Leder seine wertvollen Eigenschaften.

Für solche Artikel, die auch mechanisch besonders stark in Anspruch genommen werden oder lange und anhaltend äußeren Einflüssen, wie Feuchtigkeit und starker Kälte ausgesetzt sind, eignet sich Kunstleder nicht, da seine **Haltbarkeit** gegenüber der eines gut durchgegerbten und zweckmäßig zugerichteten Leders bedeutend zurücksteht. Die künstlich erzeugte Narbung ist weit weniger beständig als die natürliche und die aufgebrachte Appretur findet demnach auch keinen so festen Halt wie dies beim lohgaren oder chromgaren Leder mit natürlichem Narben der Fall ist. — Äußerlich wird Leder heute so vollkommen nachgebildet, daß es auch dem Verarbeiter oft ohne weiteres nicht leicht ist, eine Entscheidung zu treffen, ob echtes Leder vorliegt oder nicht, und es ist eine Tatsache, daß das große Publikum häufig genug im Glauben gelassen wird, echtes Leder vor sich zu haben, während Kunstleder vorliegt. Es herrschen hier also ähnliche Verhältnisse wie bei Kunstwolle oder Kunstseide. — Die Beschaffenheit des Narbens jedoch und, wenn nötig, die mikroskopische Untersuchung der Faser geben dem Fachmann mit leichter Mühe Aufschluß über die wahre Natur des Fabrikats.

Patentbericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha)
(Patentklasse 39a und b).

Französisches Patent Nr. [illegible] [illegible]. **Verfahren zur Herstellung unentflammbarer Films.** Man mischt mit einander verschiedene Ester der Zellulose (Azetat, Sulfoacetat, Propionat) mit Estern oder Sulfoestern des Phenols, Kresols, Naphthols oder ihrer Derivate und stellt aus Aceton- oder dgl.-Lösungen dieser Gemische in üblicher Weise Films her. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. L. Ch. Alexander. **Reinigung von Kautschukabfällen.** Die Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden zerkleinert und sodann der Einwirkung eines Lösungsmittels (Terpentinöl, Kohlenwasserstoffen [Naphthalin]) im Autoclaven bei 130—140 ° C unterworfen, worauf man den erhaltenen Brei in einer großen Menge eines Lösungsmittels löst. In der Lösung sinken die in dem Kautschuk enthaltenen Mineralstoffe zu Boden. Darauf konzentriert man die Lösung und fällt mit Alkohol oder Aceton den Kautschuk aus. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. [illegible]. **Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.** Fasermaterialien der verschiedensten Herkunft werden mit kochendem Leim imprägniert, und nach Zusatz von Glyzerin, mineralischen oder pflanzlichen Ölen, Härtungsmitteln (wie Chromaten), vermischt mit Harz, Kautschuk, Guttapercha oder Balata getrocknet. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. [illegible]. **Erteilung bestimmter Modifikationen in die** [illegible] **Substanzen wie Kautschuk, Guttapercha, Farben, Lacke und ähnliche, welche** [illegible] **künstlich erzeugt** [illegible] **und Polymerisation übergehen können.** Zur Erzielung dieses Effektes werden den Massen zu geeigneter Zeit und auf geeignete Weise aromatische [illegible] neutrale oder basische oder heterocyclische Verbindungen oder Alkaloide eingesetzt. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. Ch.-P. [illegible]. **Verfahren zum Extrahieren des Vulkanisationsschwefels aus Kautschukabfällen.** Die Fabrikate aus vulkanisiertem Kautschuk werden mit Kohlenwasserstoffen (Xylol, Trimethylbenzol, Naphthalin usw.) vom Siedepunkt über 130° bei erhöhter Temperatur und einem Druck bis zu 1½ Atmosphären behandelt. Der in Lösung gehende Gummi wird durch Dekantieren und Verdampfung oder Konzentrierung der Lösung gewonnen. Um den frei werdenden Schwefel in der Lösung zu binden, kann man die Metalle oder Metalloxyde zusetzen. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. E. H. [illegible]. **Verfahren zur Behandlung von Rohkautschuk.** Man wäscht den Rohkautschuk und löst ihn hierauf unter Druck in Benzin, dann läßt man die erhaltene Kautschuklösung im Dunkeln in einem geschlossenen Behälter 24 Stunden lang stehen, wobei sich

Digitized by Google

die Verunreinigungen zu Boden setzen. Die reine Lösung wird von neuem einem Druck ausgesetzt, der das Benzin aus der Masse herauspreßt, worauf man den erhaltenen reinen Kautschuk trocknet. K.

Französisches Patent Nr. 415359. Emil Laplace. Kautschukfilz. Man imprägniert Filz mit Kautschuklösung, indem man ihn mehrere Male in die Lösung taucht; nach jedesmaligem Eintauchen wird der Filz getrocknet, alsdann gepreßt und endlich vulkanisiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt kann zur Fabrikation der verschiedensten Gegenstände, z. B. Stiefelsohlen, Absätze, Polster usw. dienen. Auch kann man den Kautschukfilz mit anderen Stoffen wie Gewebe, Leder, Metallstücken kombinieren. K.

Französisches Patent Nr. 415511. W. Lindsay. Verfahren zur Herstellung unentflammbarer Celluloidersatzprodukte. Man mischt Acetylcellulose und Triphenylphosphat in Gegenwart eines Lösungsmittels (Aceton). K.

Französisches Patent Nr. 415410. W. Lindsay. Acetylcelluloseprodukte. Fügt man der Acetylcellulose Harnstoff bei, so erhält man Produkte von großer Festigkeit und Beständigkeit. Die Zugabe von Triphenylphosphat macht diese Produkte unentzündlich und durchscheinend. K.

Französisches Patent Nr. 416782. G. H. F. Papp. Verfahren zur Herstellung einer gesundheitlichen, wolligen und filzartigen Masse aus Sumpftorf. Man mischt Sumpftorf in zerkleinertem Zustande innig mit Asbest oder ähnlichen Substanzen. K.

Französisches Patent Nr. 416843. W. G. Lindsay. Besondere Masse aus Pyroxylin. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Nitrocellulose und Benzoat oder Benzylbenzoat mit oder ohne ein Lösungsmittel für das letztere. K.

Französisches Patent Nr. 4[illegible]392. L. Lilienfeld. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man setzt Fette oder Fettsäuren, oder trocknende Oele, besonders chinesisches Holzöl oder Fettsäuren des Holzöls, oder ihre Derivate oder Ester mit mehrwertigen Alkoholen (Lanolin) der Einwirkung aromatischer oder hydroxylierter Kohlenwasserstoffe (Anilin, Resorcin) oder ihrer Derivate aus in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel (Chlorzink, Aluminiumchlorid usw.). Die neuen Massen ähneln in ihren Eigenschaften dem Kautschuk, der Balata, dem Guttapercha, Celluloid oder Horn. K.

Französisches Patent Nr. 416066. B. B. Goldsmith. Herstellung [illegible] Massen. Man behandelt Eiweißstoffe (Kasein, Gluten, Keratin usw.) mit β-Naphthol oder geeigneten anderen Phenolen (α-Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Kresol usw.) und einem Härtungsmittel (Formaldehyd oder dgl.) in der Wärme und unter Druck. K.

Französisches Patent Nr. 415880. A. [illegible]. Bindemittel zur Herstellung verschiedener Massen. Das Bindemittel besteht aus einer Paste, die man durch Mischen von Quarz, Caolin, Kalk, Bleioxyd, Knochen, Cellulose, Balata und Leinöl herstellt. Mit dieser Paste lassen sich Pulver von Torf, Holz, Baumwolle, Gips, Magnesia usw. mischen und zu homogenen Massen verarbeiten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 12809 vom 10.6.07/15.1.10. The Sugar Wood Co. in Baltimore (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Holz. Das neue Produkt, das außerordentlich widerstandsfähig, feuerfest und billig darstellbar ist, wird z. B. in der Weise gewonnen, daß man Stroh- und Holzmehl mit einer Lösung von Borsäure und Salmiak gut durchtränkt und trocknet, dieses (auf 1 Teil des Mehls) mit 2 Teilen Asphalt, 1 Teil gebrannten Magnesits und ½ Teil Kolophonium innig vermischt und endlich mit Chlormagnesiumlösung von 30° Bé. in solcher Menge versetzt, daß sich eine plastische, leicht preßbare Masse ergibt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 12476 vom 9.4.08/15.1.10. Hans Emmer und Carl Gamper in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung eines Isoliermaterials aus verwirrten und unter Preßdruck geformten Torffasern. Torf wird zunächst in bekannter Weise in feuchtem oder halbtrockenem Zustande mittels Kratzer bearbeitet, so daß eine Zerkleinerung des Torfes unter größtmöglicher Schonung der Fasern eintritt und eine Verwirrung der Torffasern untereinander bewirkt wird. Bei dieser Behandlung wird gleichzeitig eine Reinigung der Masse von solchen Bestandteilen, die wie z. B. Sand, Holzteile u. dgl. den Zusammenhalt und die Isolierfähigkeit stören, erzielt. Darauf wird die Masse längere Zeit hindurch (zweckmäßig 2—3 Stunden) der Einwirkung heißen, trockenen Dampfes ausgesetzt und alsdann unter hohem Druck (durch Pressen usw.) geformt. Vor dem Formen bezw. Pressen kann die Masse mit Chemikalien feuer-, insekten-, sowie fäulnis-(schwamm-) sicher gemacht werden. Das nach diesem Verfahren erzielte Produkt wird in Form von Platten, Blöcken, Ballen, Stücken usw. erhalten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 4333[illegible]. Société Française de la Viscose in Paris. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Cellulose und Kautschuk. Man mischt alkalische Celluloselösungen (Viscose) mit Kautschuk in Form von Gummimilch und läßt dann auf das Gemisch ein geeignetes Koagulationsmittel (Säure, Mineralsalzen, Ammonsulfat) einwirken. Eventuell kann man das erhaltene Endprodukt noch in bekannter Weise vulkanisieren. Die auf solchem Wege erhältlichen Mischungen können in den verschiedensten Industriezweigen Verwendung finden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 13463. Byron Benjamin Goldsmith in New York. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Kasein. Kasein wird mit Phenolen oder Säuren der aromatischen Reihe oder mit Harnstoff vermischt und vor oder nach seiner endgültigen Formgebung mit Formaldehyd behandelt. Man erhält auf diesem Wege Produkte, die an der Oberfläche keine weißen Flecken, wie sie die bekannten analogen, aber nicht mit Formaldehyd behandelten zeigen, aufweisen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44586. Carl Erdmann in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung von Gefäßstöpseln. Die Gefäßstöpsel, deren Griffscheiben durch in den Kork eindringende Fortsätze mit dem Kork verbunden sind, werden in der Weise hergestellt, daß die Fortsätze durch an sich bekanntes Einfließenlassen der die Griffscheibe bildenden schmelzbaren und formbaren Masse in die Poren des Korkes gebildet werden. Die Masse, aus der dabei die Griffscheibe und die Fortsätze gebildet werden, besteht aus einem Gemisch von Metallsilikaten (besonders Magnesiumsilikat), Schellack und Harz. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44147. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk durch Polymerisation von Isopren. Man kondensiert Acetylen und Aethylen in der Rotglühhitze zu Divinyl, führt Letzteres durch Einwirkung von Methylchlorid oder anderen methylierenden Verbindungen in Isopren über und polymerisiert dieses mit Hilfe konzentrierter Salzsäure oder anderer zweckentsprechender Mittel zu Kautschuk. Eventuell kann man auch eine Mischung von Acetylen, Aethylen und Methylchlorid oder anderen methylierenden Verbindungen direkt zu Isopren kondensieren. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$\underset{\text{Acetylen}}{\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}} + \underset{\text{Aethylen}}{\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}} = \underset{\text{Divinyl}}{CH_2\;CH\;CH\;CH_2}$$

$$\underset{\text{Divinyl}}{CH_2\;CH\;CH\;CH_2} + \underset{\text{Methylchlorid}}{CH_3Cl} = \underset{\text{Isopren}}{CH_2\;C(CH_3)\;CH\;CH_2} + HCl$$

$$2\,\underset{\text{Isopren}}{CH_2\;C(CH_3)\;CH\;CH_2} = \underset{\text{Kautschuk}}{\begin{matrix}CH_3 & C & CH_2 & CH_2 & C & H\\ & \| & & & \| & \\ & HC & CH_2 & CH_2 & C & CH_3\end{matrix}}$$

Oesterreichisches Patent Nr. 44776. Auguste Chanard in Saint-Claude (Frankreich). Verfahren zur Herstellung einer celluloidartigen Masse aus Stärke. Stärke oder Stärke enthaltende Produkte wie Kartoffeln, Getreide, Mais, Bohnen usw. werden im geschroteten Zustande mit verdünnter Säure (z. B. 2%iger Essigsäure) versetzt, nach achttägigem Stehen getrocknet, nochmals geschrotet, in ein Gemisch einer Gelatine- und Harzlösung eingetragen und nach dem Erstarren zwecks Erhärtung mit Formaldehyd behandelt. Die so dargestellte Masse ist unentzündlich, in welchem Zustande preßbar und nach dem Erhärten hart und widerstandsfähig. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44938. Walter Bruder in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer sterilisierenden Füllmasse für Kautschukgegenstände, [illegible] Kissen u. dgl. Kolloidale Kohlehydrate oder Eiweißstoffe werden in Glycerin gelöst und der Lösung Salicylsäure, Tannin, Lysoform und Hexamethylentetramin zugesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 11474. Major Dana Poole in Lewiston (New York, V. St. v. A.). Artikel aus Holzbreigegenständen und Verfahren zu seiner Herstellung. Die Gegenstände, wie Dosen, Kannen, Flaschen usw. werden aus einer Masse, die aus Holzbrei, einem natürlichen Silikat (Talk) und einem Bindemittel (Casein) besteht, hergestellt und zwar gegossen. K.

Schweiz. Patent Nr. 11421. Percy Douglas Fane, South Croydon (Surrey, Großbritannien). Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk, Vulkanit u. dgl. Die zerkleinerten Massen werden mit Wärme und Druck in einem evakuierten Behälter behandelt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 14231. Paolo Marino in London. Verfahren zur Herstellung eines in Aceton und Alkohol-Aether löslichen Produktes aus leichtbrennbarem Pyroxylin. Man erhält ein nicht so leicht, wie Pyroxylin, entzündbares Produkt, wenn man das Pyroxylin in ein Gemisch alkoholischer Lösungen von Manganchlorid, Eisensulfat und aethylschwefelsaurem Natron einbringt und sodann das Ganze mit einer Lösung von Ammoniummagnesiumphosphat in Phosphorsäure erwärmt und zwar 12 Stunden lang auf 25° C. Dann setzt man Wasser hinzu und läßt das gebildete Produkt aus. K.

Amerikanisches Patent Nr. 969064. Hans Kuzel in Baden bei Wien. Herstellung von Körpern unter Verwendung von Kolloiden. Man verwendet Elemente wie Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor, Silicium, Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon in kolloidalem Zustande (als Sol oder Gel), mischt diese eventuell mit diesen Elementen in Pulverform, knetet die Massen oder bringt sie in anderer Weise in die gewünschte Konsistenz, formt die darzustellenden Körper aus den so erhaltenen Produkten, preßt die letzteren leicht und erhitzt sie auf eine unter dem Schmelzpunkt der Ausgangsmaterialien liegende Temperatur. K.

Amerikanisches Patent Nr. 969292. William R. Seigle in Nassau (Vereinigte Staaten von Amerika). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man rührt aus Asbestfaser und Zement einen wässerigen Brei her und preßt diesen in einer Filterpresse. An Stelle des (Portland-) Zementes kann auch Magnesia Verwendung finden. K.

Google

Amerikanisches Patent Nr. 969458. Orlando J. Beeb in Chicago. Kaugummi. Zur Herstellung eines allen Anforderungen entsprechenden Kaugummis verwendet man [illegible] (Porto-Rico-)harz und eine Paste aus Butterfett und Ziegenmilch. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzmittels aus tierischen Stoffen. Man kocht Fische oder dgl. in süßen oder salzhaltigen Wasser, worauf man filtriert und die filtrierte Lösung bis zur Sirupdicke eindampft. Die so erhaltene, in den gewöhnlichen Kautschuklösungsmitteln nicht lösliche, elastische Masse behandelt man mit Formaldehyd und unterwirft sie dem Vulkanisieren mit Schwefel. K.

Französisches Patent Nr. 413829. R. J. Caldwell, F. Feleman und Société Telematic Syndicate Limited. Herstellung eines Füllmittels. Ein Gemisch aus Glyzerin, Zinkoxyd und Gelatine wird mit Hilfe eines Gases (Luft) bei 70° C in eine schaumartige Masse übergeführt, zusammengepreßt, mit einem Koagulationsmittel (Hydrochinon, Tannin usw.) behandelt und dann gehärtet. K.

Zus. z. D. R. Patent Nr. 220421 vom 27. 8. 08. [illegible] in Breslau. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebestoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. Das Klebemittel wird auf die zusammenzuklebenden Faserbahnen in trockenem Zustande aufgebracht und alsdann mit dampf-, gas- oder nebelförmigen Lösungsmitteln klebend gemacht. Bei der Kunstlederfabrikation verwendet man dieses Verfahren in der Weise, daß man eine aus staubfein zerkleinertem Celluloid oder Nitrocellulose rein oder gemischt mit Beschwerungsstoffen bestehende Schicht trocken oder mit einer nicht lösenden indifferenten Flüssigkeit (z. B. Gemisch von Rizinusöl und Wasser) angefeuchtet auf Stoff- oder Papierbahnen aufträgt und dann zur Lösung des Klebemittels dampf-, gas- oder nebelförmige Lösungsmittel zur Anwendung bringt. K.

Französisches Patent Nr. 412377. Julius Kantorowicz. Herstellung von Leimen, die mit kaltem Wasser einen klebenden Kleister geben. Das Verfahren besteht darin, daß man Stärkemehl enthaltende Substanzen mit Wasser solange anrührt, bis man klare Brühen erhält, die man in dünnen Schichten auf Temperaturen über 100° erhitzt und zwar auf stark erhitzten Flächen, nachdem man die Massen mit chemischen Substanzen (verdünnten Säuren, Alkalien, Superoxyde, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium) gemischt hat, die die klebenden Eigenschaften der Stärke erhöhen oder die Stärke in Dextrin überzuführen vermögen. Man zerreibt z. B. 100 kg Kartoffeln fein und vermischt sie mit ½ kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,2 und 300 l Wasser. Die so erhaltene klare Brühe läßt man über 100° C. erhitzte Walzen laufen. Die auf diese Weise hergestellten Flocken werden zweckmäßig gemahlen. K.

Französisches Patent Nr. 414048 vom 9. 6. 09. Henri Hulot und Pierre Dominique Mann aus Dammartin in Frankreich. Verbinden von aneinanderliegenden oder übereinanderliegenden Stoffe und Leim zur Ausführung dieses Verfahrens. Um Stücke von Leder, Gewebe, Filz, Papier, Karton, Holz usw. aneinander zu leimen, bringt man zwischen je zwei der miteinander zu vereinigenden Stoffe ein mit Leim imprägniertes Stück eines Gewebes. Der hierzu am besten zu verwendende Leim besteht aus einer Lösung von Celluloid in Aceton, denaturiertem Spiritus oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel und kann Leder- oder Korkpulver oder andere geeignete feste oder flüssige Zusätze enthalten. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 220711 Kl. 29a vom 6. VIII. 1908. Philipp Seebold in Ilbenstadt bei Friedberg in Hessen. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloselösungen. Die Herstellung künstlicher Fäden erfolgt meist in der Weise, daß Celluloselösungen nach Filtration durch kapillare Mundstücke in geeigneten Koagulierungsmitteln versponnen werden. Es wurde nun gefunden, daß man dieses Verfahren wesentlich dadurch verbilligen kann, daß man mechanisch zerkleinerte Cellulose der zu lösenden Cellulose vor dem Verspinnen beimischt, wobei natürlich die Zerkleinerung der Cellulose parallel zur Dicke des zu erzielenden Fadens laufen muß. Man spart dadurch erheblich an Lösungsmittel. Man legt z. B. zu 100 g in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose 40 g mittels gewöhnlicher in der Papierfabrikation verwendeter Mahlholländer auf eine Feinheit von 0,3 bis 0,4 mm zerkleinerte Sulfitcellulose unter stetem Rühren. Damit keine größeren Cellulosefasern in die Mischung kommen, treibt man die gemahlene Cellulose vorher durch ein geeignetes Metallsieb von entsprechender Maschenweite. Nach etwa zweistündigem Rühren ist die Mischung, in der sich die einzelnen Fäserchen zunehmend fein verteilen, spinnfähig. Sie kann auf übliche Weise durch etwa 0,5 mm weite Kapillarröhrchen versponnen und dann weiter aufgearbeitet werden. Die Menge der zu verwendenden mechanisch zerkleinerten Cellulose richtet sich nach dem Endprodukt, das erzielt werden soll. Dabei geben selbst Lösungen mit 50 Prozent Zusatz und mehr noch verwendliche Fäden. S.

D. R. Patent 229863 Kl. 29b vom 1. X. 1907 (Zusatz zum Patent 208472 vom 23. IV. 1907). Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kupferarmer Kupferoxydammoniakcelluloseverbindungen. Bei dem Verfahren gemäß Patent 208472 wird konzentrierte Natronlauge unter Zusatz von Glukose, Saccharose, Laktose oder Glycerin als Fällmittel verwendet, wobei das beim Spinnen in der alkalischen Zuckerlösung in Lösung gehende Kupferhydroxyd unter Reduktion der Fällflüssigkeit reduziert wird und als Oxydul zu Boden sinkt. Es hat sich nun gezeigt, daß, wenn die Reduktion durch Erwärmen der Fällflüssigkeit, und zwar je nach dem Kaliber der kapillaren Spinndüsen, aus denen die Celluloselösung herausgepreßt wird, auf Temperaturen von etwa 40 bis 55° beschleunigt wird, das Spinnen ganz bedeutend erleichtert wird. Das Kupfer wird rascher ausgeschieden, das Ammoniak energischer ausgetrieben, wobei jenes als Oxydulschlamm abgezogen, dieses unter Absaugen zur Kondensation gebracht und beide in den Kreislauf der Fabrikation zurückgebracht werden können. Weiter kann infolge der energischeren Koagulation ähnlich wie bei der Verwendung von zuckerfreier reiner erwärmter konzentrierter Natronlauge, ohne daß ein Kleben der Fäden eintritt, eine mehr als doppelt so große Abzugsgeschwindigkeit erreicht werden, wodurch die Kapazität der Fabrikation ganz erheblich gesteigert wird. Gegenüber der bekannten Anwendung von warmer Natronlauge ohne Zucker als Koagulierungsbad weist das vorliegende Verfahren den Vorteil auf, daß schon die kupferhaltigen Fäden, nachdem sie getrocknet sind, einen seidigen Glanz besitzen, und daß die nach dem Trocknen entkupferten Fäden ebenso glänzend sind wie solche, die ohne vorheriges Trocknen vom Kupfer befreit wurden, so daß also die Fabrikation ohne Nachteil für das Endprodukt vor der Entkupferung unterbrochen werden kann. S.

D. R. P. [illegible] Kl. 29a vom 31. III. 1908 (Zusatz zum Patent [illegible] vom 20. II. 1908). Glanzfäden Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. geschützt, das darin besteht, daß Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak andere Kohlehydrate hinzugesetzt werden. Es wurde nun gefunden, daß Lösungen mit denselben wertvollen Eigenschaften dadurch erhalten werden können, daß man zur Auflösung in dem Kupferoxydammoniak solche Stoffe verwendet, die beide Kohlehydratarten bereits enthalten und zwar im besonderen Pflanzenteile, die tunlichst frei von Farbstoffen und Eiweißarten sind. So werden mit Reisschalen, die als Abfall beim Entschälen der Reiskörner gewonnen werden, die besten Ergebnisse erzielt. Dabei wurde festgestellt, daß es zweckmäßig ist, durch Behandlung mit chemischen Mitteln, z. B. Kochen und Bleichen, denjenigen Teil der Extraktstoffe, der weniger fest mit der Rohfaser gebunden ist, zu entfernen. Der für die Produkte des neuen Verfahrens wertvollere Teil bleibt hierbei an der Faser gebunden. Man kocht z. B. Reisschalen unter Zusatz von Alkalien ab, bleicht sie dann weiß und wässert die Masse schließlich gut aus. Darauf bringt man die Schalen in Kupferoxydammoniak zur Auflösung; diese ist nach kurzer Zeit vollendet. Die auf diese Weise erhaltene Lösung hat dieselben wertvollen Eigenschaften wie die nach dem Verfahren des Hauptpatents hergestellten Lösungen. S.

E. Crumière in Paris. Verfahren zur Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen erzeugten künstlichen Gebilden. (D. R.-P. [illegible] Kl. 29b, Gr. 3, vom 9. VI. 1907.) Bei der Herstellung künstlicher Seide, künstlichen Haares oder ähnlicher Gebilde aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose ist es notwendig, aus den koagulierten Produkten die in ihnen enthaltenen Kupfersalze zu entfernen. Dies geschieht in bekannter Weise durch Anwendung von Säure. Es war aber auf diese Weise nicht möglich, die Kupfersalze rasch und ohne Aufwand großer Säuremengen vollständig zu entfernen, denn die frisch gebildeten Fäden müssen wegen ihrer geringen Widerstandskraft vorher auf Bobinen gewickelt und in diesem Zustande entkupfert werden, wobei die Säure nur schwierig mit den einzelnen Fäden in Berührung kommt. Andererseits wird die lösende Kraft der Bäder bald erschöpft, so daß eine häufige Erneuerung erfolgen muß. Die Entkupferung vollzieht sich daher nicht nur langsam und unvollkommen, sondern auch nur unter einem großen Aufwand an Lösungsmitteln. Den Gegenstand der Erfindung bildet nun ein Verfahren, das eine schnelle und vollkommene Entkupferung der Zellulosegebilde ermöglicht und dabei den Vorteil aufweist, daß man eine sehr geringe Menge des Lösungsmittels benötigt, und daß außerdem dieses Lösungsmittel dauernd brauchbar bleibt, während das bei der Herstellung der Kupferoxydammoniakcellulose verbrauchte Kupfer als metallisches Kupfer gleichzeitig wiedergewonnen wird. Das neue Verfahren besteht darin, daß man künstliche Seide, künstliches Haar oder irgend welche aus der ausgefällten kupferhaltigen Zellulosemasse hergestellten Gegenstände in ein eine mit Wasser verdünnte Säure, z. B. Schwefelsäure, enthaltendes Gefäß bringt, und daß man darauf durch die Flüssigkeit einen elektrischen Strom leitet. Hierbei tritt schnell Entkupferung der Cellulosegebilde ein, das Kupfer wird durch die Säure gelöst und wandert zur Kathode, wo es niedergeschlagen wird, während die verbrauchte Säure sich kontinuierlich regeneriert. Die Wahl der Elektroden ist beliebig; man kann die Gebilde selbst als Elektrode ausbilden. Die entkupferte künstliche Seide wird in Wasser gewaschen und darauf getrocknet. Sie ist von schöner weißer Farbe und besitzt hohen Glanz. S.

Französisches Zusatzpatent Nr. 11940 vom 30. [illegible] 1909. Zusatz zu 406724. Ch. C. [illegible]. Sich drehende oder

Digitized by Google

feststehende Spinnvorrichtung mit Ausstoßvorrichtungen. Das Hauptpatent betrifft eine Spinnvorrichtung, bei der eine Verstopfung der kreisförmig in einer Platte angeordneten runden Spinnöffnungen dadurch vermieden wird, daß in jede Spinnöffnung eine zylindrische oder konische Nadel hineinragt, die durch einen besonderen Antrieb während des Spinnens eine hin- und hergehende Bewegung ausführt. Nach dem Zusatzpatent werden nun flache, prismatische oder gewellte Fäden hergestellt und es werden zu diesem Zwecke Spinnöffnungen von rechteckigem oder vieleckigem Querschnitt und flache oder prismatische Nadeln verwendet, deren Querschnitt, falls es erforderlich ist, mit der der Spinnöffnungen übereinstimmt, jedoch immer genügend Spielraum läßt, daß die Spinnlösung frei um die Nadel austreten kann. Zur Erzeugung gewellter Fäden erhält die Spinnöffnung schraubengangartige Windungen. Durch verschiedene Kombination lassen sich die mannigfaltigsten Wirkungen erzielen. K.

Französisches Patent 410026 vom 28. X. 1909. L. Mo[illegible]. Mehrteilige Spinnmaschine für künstliche Seide. Die Spinnöffnungen sind in zwei Reihen auf Armen angeordnet, die um ihr eine Ende drehbar sind und von denen jeder mit einem genau einstellbaren Hahn für das zuzuführende Kollodium und einem Filter versehen ist. Zwischen der Hauptleitung für das Kollodium und den Armen sind Glasröhren eingesetzt, um den Zustand der Spinnlösung verfolgen zu können. Dies wird noch dadurch erleichtert, daß in die Glasröhren durch rechtwinklig angesetzte Spritzöffnungen gefärbtes Kollodium eingeführt wird, welches den Flüssigkeitsstrom deutlich erkennbar macht. Die Anordnung ermöglicht, bei gleicher Länge der Maschine mehr Spinnöffnungen anzuordnen, verteilt den Druck in der ganzen Maschine vorteilhafter und gibt Fäden von gleichmäßigerem Titer. S.

Französisches Patent 404452 vom 18. III. 1909. Société anonyme belge pour la fabrication de la soie de Chardonnet. Wiedergewinnung der Stickstoff- und Schwefelverbindungen, die in den bei der Denitrierung benutzten Sulfhydratbädern enthalten sind. Läßt man die Abwässer von der Denitrierung in überschüssige Säure, besonders die Abwässer von der Nitrocelluloseherstellung einfließen, so bildet sich salpetrige Säure, die sofort durch den entstehenden Schwefelwasserstoff zu Stickstoffmonoxyd reduziert wird. Dies ist in Wasser wenig löslich, entweicht und kann nach bekannten Methoden in wertvolle Stickstoffverbindungen übergeführt werden. Schwefelwasserstoff entwickelt sich dabei nicht. Das gebildete Stickoxyd wird in einer besonderen Vorrichtung durch Einführen von Luft in N_2O_3 übergeführt, man kann aber auch Luft in die Flüssigkeit einführen, in der sich die Reaktion vollzieht. Je nach der Menge der zugeführten Luft kann das Monoxyd vollständig zu Tetroxyd oxydiert oder es kann ein molekulares Gemisch von NO und NO_2 erzeugt werden, das bei der Absorption durch Natronlauge fast ausschließlich Nitrit liefert, während das erstgenannte Verfahren angezeigt ist, wenn man Salpetersäure erhalten will und Nitrit als Nebenprodukt. Hat man für die Denitrierung Alkalisulfhydrat verwendet, so gewinnt man den Schwefel, der sich abscheidet, durch einfaches Filtrieren. Hat man mit Calciumsulfhydrat gearbeitet, so nimmt man zur Zersetzung Salzsäure, um lösliches Chlorcalcium zu erhalten. Nimmt man Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag von Schwefel und Calciumsulfat, die verschiedene Dichte haben. Der Schwefel sammelt sich gewöhnlich an der Oberfläche als schwammige Masse, er kann unter Umständen auch durch Schmelzen abgetrennt werden. S.

Französisches Patent 403359 vom 24. V. 1909. A. de Chardonnet. Verbesserten Verfahren zur Wiedergewinnung der Alkohol-Aetherdämpfe aus der Luft. Um die Luft, die aus den Kollodiumspinnmaschinen abzieht, an Alkohol- und Aetherdämpfen zu konzentrieren, werden statt der bisher üblichen in langen Reihen angeordneten Spinndüsen hier Spinndüsen verwendet, die kreisförmig auf sich drehenden Platten angeordnet sind, von denen jede einen Absperrhahn für die zuzuleitende Spinnlösung, ein auswechselbares Filter und einen sternförmigen Luftverteiler enthält, der auf einer in der Mitte der Platte angebrachten Achse beweglich ist. Steht die Spinnmaschine still, so wird die Spinnplatte durch eine übergedeckte Platte luftdicht abgeschlossen. Um beim Abspulen der noch Alkohol enthaltenden Fäden Alkoholverluste zu vermeiden, werden die Spulen in Wasser gelegt und vor dem Abspulen mit einer beiderseits offenen zylindrischen Hülle aus z. B. Aluminium umgeben, die sich mit der Spule dreht; das abgeschleuderte alkoholhaltige Wasser wird durch eine andere Hülle aufgefangen. Die Alkohol und Aether enthaltenden Dämpfe werden in Plattentürmen 1. mit Amylalkohol oder anderen hochsiedenden Alkoholen von Alkohol und Aether befreit, 2. durch verdünnten Aether und Alkohol wird der Amylalkohol zurückgehalten und 3. werden durch Wasser der Aethylalkohol und Reste von Amylalkohol und Aether aufgefangen. Der aus dem ersten Plattenturm kommende Amylalkohol wird in einer Kolonne von Alkohol und von Aether befreit. In einer zweiten Rektifikationskolonne wird der aus dem zweiten Turm kommende Alkohol behandelt, dazu gibt man auch das Wasser aus dem dritten Turm. S.

Französisches Patent 417568 vom 27. VI. 1910. A. Fol[illegible]. Verfahren zur Herstellung von Cellulosexanthogenatlösungen. Den zur Herstellung von Kunstfäden, Häutchen, plastischen Massen usw. dienenden Cellulosexanthogenatlösungen werden Glyzerin, Glykose oder andere Körper mit alkoholischen Funktionen zugesetzt, um den Produkten größere Weichheit und Elastizität zu verleihen. Es werden z. B. 100 g trockene Cellulose mit 90 g reinem oder der doppelten Menge 50prozentigem Glyzerin versetzt. Dazu gibt man 120 g Aetznatron, die in soviel Wasser aufgelöst sind, daß eine Lösung von 40° B. entsteht. Man mischt das ganze gut durch und gibt dann 130 Schwefelkohlenstoff dazu. Das Gemisch wird im geschlossenen Gefäß durchgearbeitet und dann einige Stunden stehen gelassen. Man versetzt mit Wasser oder schwacher Natronlauge, bis die Masse einen Gehalt von 6—7% Cellulose hat, läßt reifen und verwendet die Lösung zur Herstellung von Kunstfäden. Statt das Glyzerin oder die Glykose am Anfang des Arbeitsganges zuzusetzen, kann man auch das Xanthogenat in der üblichen Weise herstellen und dann Glyzerin, Glykose usw. erst vor dem Verspinnen zusetzen. Man stellt z. B. aus 100 g trockener Holzcellulose, 300 g Natronlauge 25° B. und 80—100 g Schwefelkohlenstoff das Xanthogenat her und gibt dann die nötige Menge Glyzerin oder Glykose zu. Theoretisch können sich aus dem Glyzerin oder den anderen Alkoholen Xanthogenate bilden, die mit dem Cellulosexanthogenat gemischte Xanthogenate liefern. Die erhaltenen Fäden usw. sind um so weicher und elastischer, je mehr die zugesetzten Stoffe geeignet sind, Weichheit und Elastizität zu verleihen. F.

Französisches Patent 416309 vom 14. VI. 1910 (22. VII. 1909). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Celluloseacetaten. Bekanntlich kann man Lösungen von Celluloseacetaten mit Hilfe von Acetylentetrachlorid herstellen. Es war zu erwarten, daß die Chlorderivate des Aethylens, Trichloräthylen und Dichloräthylen auch die Celluloseacetate lösen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Trichloräthylen löst Celluloseacetate nicht, auch nicht bei Zusatz von Alkohol. Dichloräthylen löst die Celluloseacetate auch nicht, erhält aber durch Zusatz von Alkohol die Eigenschaft, Celluloseacetate in der Wärme zu lösen, besonders chloroformlösliche Acetate, die nur teilweise in Aceton löslich sind, während die in Aceton leicht löslichen Acetate sich in dem Gemisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Die Lösungen dienen zur Herstellung von Films, Firnissen der verschiedensten Art, von Kunstseide usw. Es werden z. B. 100 Teile Celluloseacetat (D. R.-P. 184201) mehrere Stunden mit einem Gemisch aus 130 Teilen Alkohol und 830 Teilen Dichloräthylen erhitzt und in Lösung gebracht. Dichloräthylen siedet niedriger als Acetylentetrachlorid und verdunstet daher leichter. S.

Schweizerisches Patent 48335 vom 17. V. 1909. Ph. Friedrich in Berlin. Verfahren zur Fällung von Cellulose aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. Cellulosegebilde wurden bisher gewonnen durch Fällung von Cellulose aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen mit Hilfe von Säuren, alkalischen Laugen oder Alkalichloridlösungen, welche mit Aetzalkali gemischt werden. Es wurde nun gefunden, daß man Cellulose in ausgezeichneter Weise aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen ausfällen kann, wenn man eine Kupferoxydammoniakcelluloselösung mit einer wässerigen Lösung eines Chlorsalzes aus der zweiten und dritten Gruppe des natürlichen Systems der chemischen Grundstoffe in Berührung bringt. Von den Chlorsalzen der genannten Metalle eignet sich besonders das Calciumchlorid, das Chlormagnesium und das Aluminiumchlorid. Es ist vorteilhaft, die wässerigen Lösungen der genannten Chlorsalze während der ganzen Dauer der Fällung durch Zusatz von Säuren, z. B. von Salzsäure, bei neutraler Reaktion zu erhalten. Man kann die genannten wässerigen Lösungen warm oder kalt anwenden, die Fällung tritt augenblicklich ein. Die Kupferoxydammoniakcelluloselösung kann Zusätze von organischen Stoffen, z. B. Aldehyde, Kohlehydrate, Gummiarten erhalten, die erwähnten Zusätze können der angewandten Chlorsalzlösung beigefügt werden. Man erhält Fäden von besonders hohem Glanz und einer durchsichtigen Beschaffenheit. Die Gebilde zeigen sofort nach der Fällung eine Festigkeit, welche in so hohem Maße bei der Anwendung von Aetzlaugen als Fällmittel nicht beobachtet wurde. S.

Britisches Patent 15100 vom 30. VI. 1910 (20. XII. 1909). Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verbesserte Verfahren zur Verwendung der Abfälle der Kunstseidenherstellung aus allen Arten von Cellulose. Es wurde gefunden, daß die Cellulosehydrate, die bei der Herstellung denitrierter Cellulosefäden, Fäden aus Kupferoxydammoniak-Celluloselösung und aus Viskose als Abfälle sich ergeben und in großen Mengen und zu billigen Preisen zu haben sind, sich zur Herstellung von Formylcellulose gut eignen. Man braucht sie nur in Ameisensäure von 95—100% einzutragen und leicht zu erwärmen, um direkt auf die einfachste und billigste Weise eine Lösung von Formylcellulose zu erhalten, die direkt zur Herstellung von Fäden, Filme usw. dienen kann. Es ist wesentlich, bei welcher Temperatur die Lösung hergestellt wird. Sie tritt ein bei gewöhnlicher Temperatur und wird beschleunigt durch Erhitzen auf 40—50° C. Bei noch höherer Temperatur tritt sie noch schneller ein, doch sind die Lösungen dünn, wahrscheinlich infolge weiterer Hydrolyse der Cellulosehydrate und Bildung höherer hydratisierter Celluloseformiate. Zweckmäßig werden 4%ige Lösungen bei etwa 25° C hergestellt, aus der klaren Lösung wird die überschüssige Ameisensäure bei mäßiger Wärme unter Benutzung des Vakuums abdestilliert, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Bei diesem Verfahren können Farbstoffe oder Stoffe, die die Biegsamkeit, Plastizität usw. erhöhen, zugesetzt werden. S.

tized by Google

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands auswärtiger Handel mit Kunststoffen. (Schluß.)

Wachstuch

Statistische Nummer 504 a. Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch), Packfilz, ungefärbt.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	70	35	8
	Wert	10	5	4
Davon aus Großbritannien	Dz.	34	29	69
	Wert	5	4	4
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1 518	1 115	1 350
	Wert	319	189	213
Davon nach Oesterreich-Ungarn	Dz.	90	80	104
	Wert	19	11	19
Schweiz	Dz.	[illegible]	82	121
	Wert	12	14	22
Dänemark	Dz.	226	120	156
	Wert	[illegible]	20	26
Schweden	Dz.	225	165	129
	Wert	[illegible]	26	23
Niederlande	Dz.	279	165	214
	Wert	59	28	39
Britisch-Indien	Dz.	83		
	Wert	17	—	
Brasilien	Dz.	69	65	86
	Wert	15	11	16

Einfuhr und Ausfuhr sind im letzten Jahre gestiegen. Die größten Bezüge kamen aus Großbritannien. Hauptabsatzländer sind die Niederlande und Dänemark. Für die Ausfuhr ist seit dem 1. Mai 1909 die Wertanmeldung vorgeschrieben.

Statistische Nummer 504 b. Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche oder bedruckt oder mit Musterpressung; Ledertuch; Packtuch, mit Papier unterklebt oder überklebt; anderes als grobes Wachstuch; Packfilz, gefärbt; Wachsmusselin und Wachstaft.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	2 504	2 066	2 402
	Wert	509	428	412
Davon aus Belgien	Dz.	10	41	41
	Wert	4	13	14
Oesterreich-Ungarn	Dz.	73	63	147
	Wert	14	14	49
Frankreich	Dz.	90	81	159
	Wert	20	22	21
Großbritannien	Dz.	2 036	1 665	[illegible]
	Wert	407	314	342
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	270	290	383
	Wert	56	[illegible]	[illegible]

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	6 520	6 100
	Wert	[illegible]	1 210	1 245
Davon nach Belgien	Dz.	361	304	314
	Wert	77	67	66
Italien	Dz.	46	74	144
	Wert	10	16	33
Oesterreich-Ungarn	Dz.	247	224	111
	Wert	57	50	24
Rumänien	Dz.	98	41	63
	Wert	12	4	12
Serbien	Dz.	49	4	14
	Wert	10	1	3
Rußland in Europa	Dz.	111	107	100
	Wert	28	35	21
Finland	Dz.	71	60	47
	Wert	10	13	10
Schweiz	Dz.	1 494	[illegible]	1 326
	Wert	310	263	261
Dänemark	Dz.	306	369	142
	Wert	70	79	47
Norwegen	Dz.	107	108	99
	Wert	23	25	21
Schweden	Dz.	260	211	612
	Wert	[illegible]	[illegible]	140
Frankreich	Dz.	[illegible]	439	240
	Wert	109	91	31
Großbritannien	Dz.	[illegible]	74	34
	Wert	10	[illegible]	[illegible]
Niederlande	Dz.	611	503	[illegible]
	Wert	115	111	117
Spanien	Dz.	212	170	144
	Wert	44	31	21
Britisch-Indien	Dz.	140	6	4
	Wert	23	1	–
Japan	Dz.	61	48	4
	Wert	13	14	1
Siam	Dz.	44	–	—
	Wert	10	—	—
Argentinien	Dz.	211	147	[illegible]
	Wert	46	47	37
Chile	Dz.	425	310	[illegible]
	Wert	131	77	112
Uruguay	Dz.	48	22	85
	Wert	14	5	
Brasilien	Dz.	398	65	200
	Wert	65	68	40
Peru	Dz.	34	69	51
	Wert	6	11	11
Mexiko	Dz.	45	111	140
	Wert	10	24	41
Cuba	Dz.	242	54	57
	Wert	22	10	12

Die Einfuhr ist im letzten Jahre gestiegen. Mehr als vier Fünftel der Einfuhr werden von Großbritannien bezogen. Auch die Ausfuhr hat eine Steigerung aufzuweisen. Hauptabnehmer waren die Schweiz und die Niederlande.

Der gegenwärtig in Kraft befindliche deutsche Zolltarif sieht für Wachstuch — Tarifnummer 504 — die folgenden Zollsätze für einen Doppelzentner in Mark vor: Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch), Packfilz, ungefärbt 12 Mark. Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche oder bedruckt oder mit Musterpressung; Ledertuch; Packtuch mit Papier unterklebt; anderes als grobes Wachstuch mit Ausnahme von Wachsmusselin und Wachstaft; Packfilz, gefärbt 30 Mark. Wachsmusselin und Wachstaft 80 Mark.

Was die Bewertung der deutschen Einfuhr und Ausfuhr anbetrifft, so bedarf die Art und Weise derselben einiger erläuternder Worte.

Nach den Dienstvorschriften zum Gesetze betreffend die Statistik des Warenverkehrs mit dem Auslande, hat das Kaiserliche Statistische Amt die Aufgabe, alljährlich die Werte der ein- und ausgeführten Waren festzustellen und, soweit nicht in einzelnen Fällen eine Wertanmeldung vorgeschrieben ist, zu diesem Zwecke die Einheitspreise der einzelnen statistischen Nummern schätzungsweise zu ermitteln.

Die einzelnen Waren- oder Warengruppen, welche bei der Statistik des auswärtigen Handels auseinander zu halten und für welche Einheitswerte zu ermitteln sind, zählt das Statistische Warenverzeichnis auf, das sich sowohl wegen der zoll- und handelspolitischen Zwecke der Handelsstatistik als auch wegen der Art und Weise der statistischen Erhebungen dem Zolltarife anschließen muß.

Der im Kaiserlichen Statistischen Amte im Februar des auf das Berichtsjahr folgenden Jahres zusammentretende handelsstatistische Beirat setzt unter Berücksichtigung der von den Handelskammern, Vereinen, einzelnen Kaufleuten, Industriellen usw. mitgeteilten Preise die Durchschnittswerte der einzelnen Artikel für das ganze Wirtschaftsgebiet fest. Der handelsstatistische Beirat setzte sich im Anfange des Jahres 1909 aus 164 Sachverständigen zusammen.

Die Grundlage für die Schätzung bilden in der Regel die Großhandelspreise. Für jede Nummer des Statistischen Warenverzeichnisses wird der Jahresdurchschnittswert nach Maßgabe der Preisbildung, die innerhalb desselben stattgefunden und den Lieferungsverträgen zugrunde gelegen hat, ermittelt.

Als Einheitswert gilt grundsätzlich der Preis, den das Ausland für eine vom Inlande bezogene Ware zu dieser entrichtet und den das Inland für eine aus dem Auslande eingeführte Ware an dieses bezahlt. Es wird behufs Durchführung dieses Grundsatzes ermittelt, welchen Wert die Ware beim Uebertritt über die Zollgrenze hat.

Die bei der Wareneinfuhr zu entrichtenden Zollgefälle und Abfertigungsgebühren werden daher dem Werte der Auslandsware nicht zugerechnet, ebensowenig die Frachtkosten und sonstigen Auslagen vom Grenzübertritt bis zum Bestimmungsorte oder der Handelsgewinn des Einführenden. Bei der Ausfuhr ist dem Preise der Ware vom Versandorte noch der Betrag der Frachtkosten, Versicherung, Gebühren usw. bis zur Zollgrenze hinzuzurechnen.

Digitized by Google

Bei der Ermittelung des Wertes ist auch die Herkunft der Ware sowie deren Bestimmung zu berücksichtigen, da die von den einzelnen Ländern erzeugten oder gekauften Waren vielfach wesentlich voneinander abweichen. Infolge dessen wird der länderweisen Wertermittelung die größtmögliche Ausdehnung gegeben. Als Herkunftsland gilt das Land, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt worden ist, in der sie zur Einfuhr in das deutsche Zollgebiet oder in einen Zollausschluß gelangt. Ist dieses Land nicht bekannt, so wird das Land angegeben, aus dessen Eigenhandel die Ware stammt oder aus dem die Versendung erfolgt ist. Als Land der Bestimmung ist das Land anzuwenden, für dessen Verbrauch die Ware bestimmt oder das als Endziel der Sendung bekannt ist. Die deutsche Handelsstatistik unterscheidet gegenwärtig rund 100 Ländergebiete, die bei der Ermittelung des Landes der Herkunft bezw. der Bestimmung zu berücksichtigen sind. Die Anzahl derselben wird aber stetig vermehrt, je nachdem politische oder wirtschaftliche Gründe dies als wünschenswert oder erforderlich erscheinen lassen.

Um der Wirklichkeit möglichst nahe kommende Werte zu erhalten, sind die der Schätzung zugrunde liegenden Ermittelungen von Jahr zu Jahr eingehender gestaltet worden. Nicht allein der statistische Beirat verfolgt fortlaufend die Warenbewegung und die Marktverhältnisse auf dem Weltmarkt, sondern die Sachverständigen sowohl wie das Statistische Amt selbst stehen in persönlicher und schriftlicher Verbindung mit kaufmännischen und industriellen Verbänden usw., von denen Nachrichten über die Preislage allseitig eingezogen werden.

Es ist selbstverständlich, daß diese vom Statistischen Amte ermittelten Durchschnittswerte zum Teil nicht unbedeutend von den Preisen abweichen, die bei Geschäftsabschlüssen in einzelnen Fällen vereinbart worden sind. Man muß hierbei berücksichtigen, daß die vom Statistischen Amte in Ansatz gebrachten Werte den Durchschnitt der erzielten Preise für das ganze Jahr treffen sollen und allen nur möglichen Verhältnissen und Qualitäten Rechnung tragen müssen.

Linoleum

Statistische Nummer 508a. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig ungedruckt.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz	264	152	249
	Wert	13	8	12
Davon aus Großbritannien	Dz	250	[illegible]	91
	Wert	13	6	[illegible]

	Maßstab	1909	1908	1907
Ausfuhr im ganzen	Dz	[illegible]	22 582	[illegible]
	Wert	[illegible]	1 129	1 297
Davon nach Belgien	Dz	1 094	1 154	[illegible]
	Wert	55	58	59
Oesterreich-Ungarn	Dz	2 447	1 936	[illegible]
	Wert	181	97	134
Rumänien	Dz	208	[illegible]	67
	Wert	11	3	3
Finland	Dz	208	[illegible]	[illegible]
	Wert	12	30	[illegible]
Schweiz	Dz	[illegible]	2 290	2 760
	Wert	[illegible]	114	[illegible]
Türkei in Europa	Dz	1 164	59	[illegible]
	Wert	46	3	1
Dänemark	Dz	[illegible]	2 033	2 856
	Wert	152	143	[illegible]
Schweden	Dz	782	793	1 310
	Wert	44	40	[illegible]
Frankreich	Dz	[illegible]	790	[illegible]
	Wert	43	39	9
Großbritannien	Dz	[illegible]	[illegible]	2 206
	Wert	133	83	110
Niederlande	Dz	2 118	1 898	1 384
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Spanien	Dz	316	228	67
	Wert	16	11	2
China	Dz	208	120	286
	Wert	10	6	18
Japan	Dz	2 209	1 956	3 067
	Wert	[illegible]	98	153
Argentinien	Dz	[illegible]	[illegible]	34
	Wert	4	2	2
Vereinigte Staaten v. Am.	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	117	[illegible]	[illegible]

Die Einfuhr ist nicht groß, sie ist aber im letzten Jahre bedeutend gestiegen. Hauptlieferant ist hier Großbritannien, das fast ausschließlich über 2 Meter breite Ware zur Versendung brachte. Die Ausfuhr ist im Vergleich mit dem Vorjahre ebenfalls gestiegen. Hauptabnehmer waren Dänemark, Großbritannien, Oesterreich-Ungarn, die Schweiz und die Vereinigten Staaten von Amerika. Seit dem 1. Mai 1909 ist für diese statistische Nummer in der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgeschrieben.

Statistische Nummer 508b. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig bedruckt.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz	259	319	[illegible]
	Wert	20	18	21
Davon aus Großbritannien	Dz	347	290	379
	Wert	20	17	22
Ausfuhr im ganzen	Dz	12 172	13 180	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon nach Belgien	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	26	11	33
Oesterreich-Ungarn	Dz	[illegible]	1 808	1 268
	Wert	[illegible]	99	65
Finland	Dz	837	1 437	[illegible]
	Wert	47	[illegible]	40
Schweiz	Dz	1 596	[illegible]	1 683
	Wert	132	[illegible]	88
Dänemark	Dz	1 038	[illegible]	1 479
	Wert	57	148	27
Norwegen	Dz	153	[illegible]	127
	Wert	15	18	7
Schweden	Dz	919	1 268	875
	Wert	64	[illegible]	[illegible]
Frankreich	Dz	325	208	400
	Wert	26	11	21
Großbritannien	Dz	43	111	2 179
	Wert	2	22	[illegible]
Niederlande	Dz	2 412	2 592	[illegible]
	Wert	[illegible]	144	[illegible]
Argentinien	Dz	[illegible]	83	[illegible]
	Wert	16	8	1
Brasilien	Dz	163	83	71
	Wert	16	[illegible]	[illegible]
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz	[illegible]	524	[illegible]
	Wert	17	29	190

Die Einfuhr ist im Hinblick auf das Jahr 1908 etwas gestiegen. Als Herkunftsland kommt fast nur Großbritannien in Frage, das nahezu nur über 2 Meter breite Erzeugnisse liefert. Die Ausfuhr ist im letzten Jahre ebenfalls gestiegen. Hauptabsatzländer sind die Niederlande, Oesterreich-Ungarn und die Schweiz. Für diese statistische Nummer ist seit dem 1. Mai 1909 die Wertanmeldung vorgeschrieben.

Statistische Nummer 509. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse mehrfarbig (z. B. eingelegtes [Mosaik- Inlaid-] Linoleum), auch bedruckt.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz	102	82	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon aus Großbritannien	Dz	62	62	[illegible]
	Wert	[illegible]	4	1
Ausfuhr im ganzen	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Davon nach Belgien	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	211	371	462
Oesterreich-Ungarn	Dz	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	210	[illegible]	262
Rumänien	Dz	198	[illegible]	114
	Wert	[illegible]	18	11
Rußland in Asien	Dz	145	128	112
	Wert	11	9	11
Finland	Dz	3 199	[illegible]	2 341
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Digitized by Google

	Maßstab	1909	1908	1907
Schweiz	Dz.	14 523	[illegible]	[illegible]
	Wert	1 124	[illegible]	843
Türkei in Europa	Dz.	150	[illegible]	[illegible]
	Wert	11	5	5
Dänemark	Dz.	[illegible]	[illegible]	3 999
	Wert	363	300	292
Norwegen	Dz.	[illegible]	1 807	[illegible]
	Wert	174	130	129
Schweden	Dz.	11 225	[illegible]	12 011
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Frankreich	Dz.	5 903	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	340	[illegible]
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Niederlande	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	1 078
Portugal	Dz.	195	165	[illegible]
	Wert	44	12	24
Spanien	Dz.	[illegible]	188	429
	Wert	16	14	31
Britisch-Südafrika	Dz.	176	[illegible]	62
	Wert	13	4	[illegible]
Japan	Dz.	[illegible]	400	[illegible]
	Wert	55	29	[illegible]
Argentinien	Dz.	[illegible]	185	[illegible]
	Wert	20	13	13
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	[illegible]	[illegible]	13 144
	Wert	849	[illegible]	960
Australischer Bund	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	30	[illegible]	[illegible]

Die Einfuhr ist im letzten Jahre etwas gestiegen. Sie kam der Hauptsache nach aus Großbritannien. Zum größten Teil dürfte es sich hier um Waren deutschen Ursprungs handeln, die nach England gegangen und dann als Rückwaren in Deutschland zollfrei eingelassen worden sind. Die Ausfuhr ist im letzten Jahre ebenfalls gestiegen. Die Hauptabnehmer waren die Schweiz, die Vereinigten Staaten von Amerika, Schweden, die Niederlande und Großbritannien. Seit dem 1. Mai 1909 ist für diese statistische Nummer der Wertanmeldung vorgeschrieben.

Statistische Nummer 510. Tapeten, Linkrusta und dergleichen aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	32
	Wert	[illegible]	1	3
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	954
Davon nach Belgien	Dz.	[illegible]	[illegible]	1 717
	Wert	71	[illegible]	163
Oesterreich-Ungarn	Dz.	[illegible]	119	[illegible]
	Wert	[illegible]	11	9
Schweiz	Dz.	[illegible]	[illegible]	702
	Wert	53	[illegible]	47
Frankreich	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	12	13	21
Niederlande	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	24	45	[illegible]
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	621

Bei der nur ganz unbedeutenden Einfuhr kommt nur Rückware in Frage. Die Ausfuhr ist im Hinblick auf das Jahr 1907 bedeutend kleiner geworden. Das letzte Jahr hat aber wieder eine Mehrausfuhr gegen das Jahr 1908 aufzuweisen. Mehr als die Hälfte der Ausfuhr wird nach den Vereinigten Staaten von Amerika abgesetzt. Auch nach Belgien und der Schweiz gehen größere Sendungen. Seit dem 1. Mai 1909 ist für diese statistische Nummer in der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgeschrieben.

Der zur Zeit in Kraft befindliche Zolltarif sieht für Linoleum die folgenden Zollsätze vor:

Tarifnummer		Zollsatz für 1 dz. in M.
[illegible]	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in Stücken als Meterware eingehend oder abgepaßt, auch mit Unterlagen aus groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen:	
508	in der Masse einfarbig:	
	unbedruckt	[illegible]
	bedruckt	12
509	in der Masse mehrfarbig (z. B. eingelegtes [Mosaik-, Granit-] Linoleum), auch bedruckt	18
510	Tapeten, Linkrusta und dergleichen aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	[illegible]

Anmerkung zu Tarifnummer 508 bis 510: In Nummer 508 bis 510 nicht genannte Waren aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, auch in Verbindung mit anderen Stoffen, soweit sie nicht dadurch unter höhere Zollsätze fallen, sind wie Fußbodenbelag zu verzollen.

Die Wertanmeldung für die deutsche Handelsstatistik war bis zum 1. Mai 1909 nur bei einer verhältnismäßig geringen Anzahl statistischer Nummern gesetzlich vorgeschrieben.

Andere Länder, so in erster Linie Großbritannien, haben zur Ermittelung der Werte der Einfuhr und Ausfuhr schon seit längerer Zeit das Anmeldeprinzip der Einfuhrwerte und Ausfuhrwerte allgemein eingeführt, wodurch naturgemäß auch zuverlässigere Resultate erzielt werden müssen, als dies bei uns der Fall sein kann.

Bei der Frage, für welche statistische Nummern eine Wertdeklaration an die Stelle des sonst üblichen Schätzungsverfahrens treten soll, sind in erster Linie solche Waren ins Auge zu fassen, die mit einer ganzen Reihe anderer Artikel in einer statistischen Nummer vereinigt sind, sodann aber solche Erzeugnisse, für die wegen ihrer im Preise stark schwankenden Qualitäten sehr schwer ein zutreffender Durchschnittswert aufgestellt werden kann. Man hat auch schon zu dem Notbehelf Zuflucht genommen, bei einzelnen statistischen Nummern die Angabe der handelsüblichen Benennung der Ware vorzuschreiben, ein Mittel, durch welches man dem Handelsstatistiker schon [illegible] für die Schätzung brauchbare Unterlagen an die Hand geben wollte.

Man scheint aber an amtlicher Stelle zu der Erkenntnis gekommen zu sein, daß der Kreis derjenigen Waren, die bisher schon für die Ausfuhr neben dem Gewichte auch nach dem Werte anzumelden waren, zu eng begrenzt gewesen ist, da der für diese Frage allein als gesetzgebender Faktor zuständige Bundesrat beschlossen hat, die Wertanmeldung auf eine ganze Reihe weiterer statistischer Nummern auszudehnen. Infolge des diesbezüglichen Bundesratsbeschlusses sind seit 1. Mai 1909 ab in der Ausfuhr der meisten statistischen Nummern die Waren nach den Warenwerten anzumelden. Zur Zeit ist bei der Ausfuhr für 1340 Nummern ([illegible] Prozent sämtlicher Nummern), bei der Einfuhr für 37 Nummern ([illegible] Prozent) der Wert anzumelden.

Eine weitere Ausdehnung der Wertanmeldung auf der Einfuhr erscheint vorläufig untunlich, da bei diesem Verkehr ganz andere geartete Verhältnisse zu berücksichtigen sind. Auch sind zahlreiche Kreise erschienen, die sich mit der Wertanmeldung bei der Einfuhr nicht einverstanden erklärt und für ihre Ansicht nicht [illegible] Gründe [illegible] bringen. Hierzu soll aber bemerkt werden, daß die vollständige Anmeldung der Werte für die Handelsstatistik in der Einfuhr und Ausfuhr ohne jeden Zweifel nur eine Frage der Zeit ist.

Falls der Wert der eingehenden Waren dem Anmeldenden bei Einreichung der Anmeldung oder des Zwischenscheines noch nicht genau bekannt ist, kann die Vervollständigung und Berichtigung mit Zustimmung der Anmeldestelle auf zwei Wochen vorbehalten bleiben, unbeschadet der Befugnis der Anmeldestelle, den Wert selbst zu ermitteln.

Wir machen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß der Absender gesetzlich berechtigt ist, bei der Versendung von Waren nach dem Auslande die Angaben — also auch die Wertangaben —, welche er zur Wahrung geschäftlicher Interessen geheim halten will, dem Ausfuhranmeldeschein in verschlossenem, an die Anmeldestelle, über welche die Ware gehen soll, adressierten Briefumschlage beizufügen. Derartige Briefumschläge müssen mit dem Anmeldeschein fest verbunden sein. In den Ausfuhranmeldescheinen selbst ist in diesem Falle auf den beigefügten Brief Bezug zu nehmen.

Künstliches Leder.

Statistische Nummer 554. Künstliches Leder (ganz oder teilweise aus Lederabfällen [illegible]).

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	2	1	1
Davon aus Frankreich	Dz.	[illegible]	2	—
	Wert	2	[illegible]	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	60	242
Davon nach Belgien	Dz.	211	[illegible]	307
	Wert	24	[illegible]	31
Oesterreich-Ungarn	Dz.	14	34	104
	Wert	1	3	[illegible]
Schweiz	Dz.	[illegible]	178	296
	Wert	11	14	[illegible]
Türkei in Asien	Dz.	47	1	22
	Wert	4	[illegible]	2
Dänemark	Dz.	[illegible]	27	219
	Wert	4	2	24
Norwegen	Dz.	35	9	21
	Wert	4	1	2
Schweden	Dz.	11	[illegible]	[illegible]
	Wert	5	1	[illegible]
Frankreich	Dz.	22	[illegible]	14
	Wert	7	1	1

Digitized by Google

	Maßstab	1909	1908	1907
Großbritannien	Dz.	[illegible]	72	123
	Wert	10	[illegible]	12
Niederlande	Dz.	[illegible]	117	426
	Wert	16	9	63
Argentinien	Dz.	315	120	354
	Wert	33	[illegible]	[illegible]
Australischer Bund	Dz.	11	[illegible]	171
	Wert	1	[illegible]	17

Die Einfuhr von künstlichem Leder ist nur unbedeutend. Die Ausfuhr war im Jahre 190[illegible] mehr als doppelt so groß als im Jahre 1908 und 1909. Die größten Sendungen der Ausfuhr gehen nach Argentinien und Belgien. Seit dem 1. Mai 1901 ist für diese statistische Nummer in der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgesehen.

Der deutsche Zolltarif sieht heute für künstliches Leder nach der Tarifnummer 534 einen Zollsatz von 30 Mark für den Doppelzentner vor.

Die dem deutschen Reichstage von seiten der Regierung seiner Zeit vorgelegte Begründung zu dem Entwurfe zum Zolltarifgesetze führte zu dieser Tarifnummer folgendes aus:

Künstliches Leder wird aus Faserspänen durch Pressen unter hohem hydraulischem Druck hergestellt und ist zur Zeit, wenn es die Beschaffenheit von Sohlleder hat, mit 36, vertragsmäßig 30 Mark, sonst mit 18 Mark zollpflichtig. Da es hauptsächlich als Ersatzstoff für Sohlleder dient, ist dafür der Satz von 30 Mark eingestellt worden, der für das in ganzen Häuten eingehende Sohlleder Platz greifen soll.

Wir haben dem vorliegenden Aufsatze den sogenannten Spezialhandel — im Gegensatze zum Generalhandel — zugrunde gelegt. Der Spezialhandel umfaßt gegenwärtig (seit dem 1. März 1906)

a) in der Einfuhr:

Die Einfuhr in den freien Verkehr aus dem Auslande, von Zollausschlüssen, von Freibezirken, Niederlagen, Konten usw.,

die Einfuhr zur Veredelung (einschließlich der Bearbeitung oder Verarbeitung im Freihafen Hamburg) auf inländische Rechnung, ferner die Einfuhr aus den Zollausschlüssen zum Verbrauche.

b) In der Ausfuhr:

Die Ausfuhr aus dem freien Verkehre nach dem Ausland einschließlich der unter Steuerüberwachung ausgehenden, einer Verbrauchsabgabe unterliegenden inländischen Waren,

die Ausfuhr nach der Veredelung auf inländische Rechnung, ferner die Ausfuhr der im Freihafen Hamburg hergestellten Waren.

Eine Veredelung findet für inländische Rechnung statt, wenn der Inländer nach stattgefundener Bearbeitung das freie Verfügungsrecht über die betreffende Ware besitzt, eine für ausländische Rechnung dagegen, wenn die weitere Verfügung über den veredelten Gegenstand einem Ausländer zusteht.

Dieser zollfreie Veredelungsverkehr ist gesetzlich aus wirtschaftspolitischen Gründen zugelassen worden. Im aktiven Veredelungsverkehr wird der inländischen Industrie der Wettbewerb mit dem Auslande erleichtert, im passiven Veredelungsverkehr soll der Mitbewerb der ausländischen Industrie im Inlande auf ein geeignetes Maß beschränkt werden.

Gegenstände, welche zur Verarbeitung, zur Vervollkommnung oder zur Reparatur mit der Bestimmung zur Wiederausfuhr eingehen, können vom Eingangszolle befreit werden. In besonderen Fällen kann dies auch geschehen, wenn Gegenstände zu einem der bezeichneten Zwecke nach dem Auslande gehen und in vervollkommnetem Zustande zurückkommen.

Wenn in den Fällen des Veredelungsverkehrs die Wiederausfuhr der eingeführten Waren innerhalb der bestimmten Frist nicht stattfindet, so hat die Verzollung nach demjenigen Tarifsatze, welcher zur Zeit der [illegible] die Eingangsabfertigung abgegebenen Anmeldung in Geltung stand, zu erfolgen.

In obigen Angaben sind auch Retourwaren (Rückwaren), also vereinsländische Erzeugnisse oder Fabrikate enthalten, welche außer dem Meß- und Marktverkehr [illegible] Beziehung zum Kommissionsverkehr [illegible] zu Ansicht, zu Ausstellungen oder zum [illegible] Gebrauch nach dem Auslande gesandt sind und von dort zurückkommen. Diese Gegenstände können [illegible] Eingangszolle freigelassen werden, sofern ihre Identität besteht, und dieselben Waren wieder eingehen, welche ausgegangen sind.

Der inländische Ursprung der Ware und ihre Identität ist von der Zollbehörde durch sorgfältige Prüfung auf Grund der Fabrik- und Handelsbücher, der Briefe, [illegible] der Beschaffenheit der Ware mit Berücksichtigung der [illegible] Fabrikationsweise, der [illegible] sowie sonstiger geeigneter Beweismittel zu untersuchen, und es darf die Zollfreiheit [illegible] nur dann zugestanden werden, wenn die angestellten Ermittelungen die zweifelsfreie Überzeugung von dem inländischen Ursprung und der Identität der Waren begründen.

Käsestoff (Kasein).

Statistische Nummer 3[illegible] Käsestoff (Kasein), [illegible] gemahlen oder [illegible], Zubereitungen aus Käsestoff.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	1 104
Davon aus Oesterreich-Ungarn	Dz.	251	591	152
	Wert	13	[illegible]	6
Dänemark	Dz.	119	[illegible]	72
	Wert	6	16	4
Frankreich	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	771	[illegible]	490
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	33	[illegible]	[illegible]
Niederlande	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	12	[illegible]	[illegible]
Argentinien	Dz.	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	Wert	[illegible]	747	[illegible]
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	[illegible]	1 777
	Wert	127	[illegible]	89
Davon nach Italien	Dz.	1 166	[illegible]	139
	Wert	58	[illegible]	[illegible]
Schweiz	Dz.	177	302	[illegible]
	Wert	9	[illegible]	15
Schweden	Dz.	228	[illegible]	128
	Wert	11	[illegible]	[illegible]
Großbritannien	Dz.	173	317	[illegible]
	Wert	9	[illegible]	15
Niederlande	Dz.	139	[illegible]	169
	Wert	7	[illegible]	9
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	[illegible]	2	—
	Wert	13	6	—

Die Einfuhr ist im letzten Jahre etwas zurückgegangen. Hauptbezugsländer waren Frankreich und Großbritannien. Von der Gesamteinfuhr des Jahres 1909 wurden 5831 Doppelzentner im Werte von 292000 Mark im Wege des Veredelungsverkehrs für Rechnung eines Inländers eingeführt. Davon waren 1021 Doppelzentner im Werte von 201000 Mark zum Vermahlen bestimmt, [illegible] Doppelzentner im Werte von [illegible] Mark sind zum Anfertigen von Galalithwaren verwandt worden. Im Jahre 1908 wurden im Veredelungsverkehre [illegible] Doppelzentner eingeführt.

Die Ausfuhr hat im Vergleich mit dem Jahre 1908 ebenfalls einen Rückgang aufzuweisen. Die größten Sendungen gingen nach Italien. Im Jahre 1909 wurden von der Gesamtausfuhr 1730 Doppelzentner im Werte von 87000 Mark im Wege des Veredelungsverkehrs für Rechnung eines Inländers ausgeführt. Käsestoff (Kasein) ist gegenwärtig nach der Tarifnummer 375 mit 18 Mark für einen Doppelzentner zollpflichtig.

Die dem deutschen Reichstage von seiten der Regierung seiner Zeit vorgelegte Begründung zu dem Entwurfe eines Zolltarifgesetzes führte zu dieser Tarifnummer folgendes aus:

Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genuß verwendbar, gewinnen in neuerer Zeit als Ersatzmittel für eiweißhaltige Bindestoffe und Klebestoffe zunehmende Bedeutung für die Industrie; namentlich die Papierfabrikation verwendet beträchtliche Mengen an Stelle von Lederleim. Die Einfuhr von Kasein ist in der Handelsstatistik nicht besonders nachgewiesen. Sie kommt hauptsächlich aus den Vereinigten Staaten von Amerika, aus Dänemark und aus Italien und wird auf mehr als 8000 Doppelzentner jährlich geschätzt. Der vorgeschlagene Zoll von 10 Mark für einen Doppelzentner belastet die Ware mit etwa 10 Prozent ihres Wertes. Er soll der inländischen Gewinnung von Käsestoff, die in genügender Menge erfolgen kann, den Wettbewerb mit der ausländischen Ware ermöglichen.

Kautschukersatzstoffe.

Statistische Nummer [illegible]. Ölkautschuk (Faktis) und andere Kautschukersatzstoffe.

	Maßstab	1909	1908	1907
Einfuhr im ganzen	Dz.	8 139	[illegible]	5 110
	Wert	811	467	[illegible]
Davon aus Rußland in Europa	Dz.	98	[illegible]	[illegible]
	Wert	10	[illegible]	[illegible]
Frankreich	Dz.	5 902	[illegible]	1 398
	Wert	550	[illegible]	340
Großbritannien	Dz.	[illegible]	[illegible]	926
	Wert	[illegible]	[illegible]	93
Britisch-Indien	Dz.	[illegible]	[illegible]	19
	Wert	11	[illegible]	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	[illegible]	1 355	[illegible]
	Wert	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Digitized by Google

	Maßstab	1909	1908	1907
Davon nach				
Belgien	Dz.	144	51	40
	Wert	15	3	1
Oesterreich-Ungarn	Dz.	577	488	539
	Wert	95	44	48
Rußland in Europa	Dz.	60	239	217
	Wert	6	19	14
Schweden	Dz.	62	146	114
	Wert	5	10	5
Großbritannien	Dz.	387	47	37
	Wert	28	5	3

Die Einfuhr und Ausfuhr ist in den letzten Jahren größer geworden. Die größten Mengen kamen aus Frankreich und Großbritannien. Hauptabnehmer waren Oesterreich-Ungarn und Großbritannien. Für diese statistische Nummer ist seit dem 1. Mai 1909 in der Ausfuhr die Wertanmeldung vorgeschrieben. Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe sind nach der Tarifnummer 55 zollfrei.

Welche Einheitswerte vom Kaiserlich Statistischen Amt für die Jahre 1907 bis 1909 bei den von uns in diesem Aufsatze aufgeführten statistischen Nummern eingesetzt worden sind, geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor. Die Einheitswerte verstehen sich für einen Doppelzentner in Mark.

Einheitswerte für: E = Einfuhr A = Ausfuhr

Statistische Nummer	Warengattung		1909	1908	1907
98e	Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	E	100	100	100
		A	96,[illegible]	78	[illegible]
373	Käsestoff (Kasein) und Zubereitungen aus Käsestoff, nicht zum Genuße	E	80	80	80
		A	55	80	80
394a	Künstliche Seide (Glanzstoff), ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt	E	1 600	1 600	1 800
		A	1 575	1 600	1 800
394b	— gefärbt	E	1 700	1 800	1 700
		A	1 575	1 300	1 700
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	E	1 700	—	1 700
		A	1 902	1 800	1 700
504a	Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch); Packfilz, ungefärbt	E	140	140	120
		A	210	170	180
504d	Wachstuch, anderes: grobes, mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch; Packfilz, gefärbt; Wachsmusseline, Wachstaft	E	Ø 203	Ø [illegible]	Ø 113
		A	213	220	210
508a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt	E	60	50	60
		A	55,[illegible]	50	60
508b	—, bedruckt	E	57	[illegible]	67
		A	66,[illegible]	55	47
509	— in der Masse mehrfarbig	E	73	73	73
		A	77,[illegible]	[illegible]	73
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen	E	96	95	54
		A	78	95	53
654	Künstliches Leder aus Lederabfällen	E	90	90	100
		A	103	80	100
639a	Zellhorn (Zelluloid) usw., rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	E	450	450	525
		A	550	550	600
639b	— bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	E	670	575	575
		A	525	525	625
[illegible]	Waren aus Zellhorn, ähnlichen Formerstoffen (Galalith) usw., anderweit nicht genannt	E	1 000	1 000	1 200
		A	800	800	1 000
680h	Chemisch bereiteter Holzstoff (Zellstoff), Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff		■	■	■
		E	17,[illegible]	17,[illegible]	[illegible]
		A	20,[illegible]	21	21

Die Einheitswerte sind entweder für die gesamte Einfuhr oder Ausfuhr der in Frage kommenden statistischen Nummer in einem Betrage oder nach den einzelnen Zollsätzen getrennt für die einzelnen Länder der Herkunft und Bestimmung festgesetzt. Bei der Bewertung nach Zollsätzen ist der berechnete Durchschnittswert durch Ø, bei der anderweiten Bewertung durch ■ kenntlich gemacht worden.

Technische Notizen.

Herstellung von Hartharz. (Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.) Hartharz erzeugt man gegenwärtig auf zweierlei Weise: entweder bläst man durch das geschmolzene Harz, für welches hauptsächlich das Kolophonium in Frage kommt, einen Luftstrom, der oxydierend wirkt, wie man auch nach einer neueren Methode das Harz in dünnen Strahlen durch einen Luftraum als feinen Regen fallen lassen kann, während gleichzeitig für eine recht intensive Belichtung durch Quecksilberdampflampen aus gewöhnlichem Glase oder besser aus Quarz Sorge getragen wird, oder man sättigt die vorhandenen Harzsäuren in irgend einer Weise z. B. durch Bildung ihrer Kalk-, Zink-, Magnesiumsalze oder durch Veresterung mit Glycerin usw. ab. Will man nun Hartharz mittels Kalk herstellen, so schmilzt man das Kolophonium und setzt feinstes Marmorkalkhydrat in einer Menge von höchstens 10 Prozent unter beständigem Durchrühren zu. Durch andauerndes Erhitzen gelingt es schließlich, eine einheitliche Masse, in der keine Kalkteilchen mehr schwimmen, zu erhalten; doch ist es notwendig, um diese Reaktion der Salzbildung gänzlich zu Ende zu führen, mit der Temperatur ziemlich hoch zu gehen, so daß als Folge davon ein dunkelgefärbtes Hartharz resultiert. Ein besseres Verfahren, weil es zwar nicht billiger ist, dafür aber ganz helle Produkte zu erzielen gestattet, besteht in der Anwendung der essigsauren Salze an Stelle der Hydroxyde oder Oxyde des Calciums, Zinks, Magnesiums usw. Die Essigsäure wird von den Harzsäuren schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur, da Essigsäure bei 118° und verdünnte Säure noch tiefer siedet, ausgeschieden und entweicht in die Luft. Ein weiterer günstiger Umstand ist die viel kürzere Schmelzdauer als sonst, weil diese ebenfalls im höchsten Grade die Farbe des Hartharzes ungünstig beeinflußt. Wenn beispielsweise das Kalkresinat gewonnen werden soll, fügt man in das dünnflüssige Kolophonium ungefähr 25—30 Prozent Calciumacetat $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ zu und erhitzt so lange auf 160°, bis keine Säuredämpfe mehr fortgehen. Mit der gleichen Leichtigkeit läßt sich das Harz härten, wenn es schon in heißem Leinöl gelöst ist. Wie leicht zu ersehen ist, sind außer den Salzen der Essigsäure auch die anderer flüchtiger organischer Säuren brauchbar, doch wird ihr Preis der Anwendung meistens im Wege stehen. Das Verfahren kann weiter, worauf hingewiesen sei, zur Darstellung der Resinate des Mangans, Kobalts, Kupfers und anderer Metalle dienen.

Patentlisten.

Oesterreich.

Aufgebote.

29b. Fabrique de Soie artificielle de Tubize, Soc. an. in Tubize. — Vorrichtung für das Ableiten der Dämpfe der flüchtigen Lösungsmittel bei der Fadenbildung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Wände der Haube der Spinnmaschine nach in zwei oder mehrere Zonen unterteilt sind, welche, um den Zutritt zu der Maschine zu ermöglichen, mit beweglichen Rahmen verschlossen werden, die den wesentlichsten Organen der Maschine gegenüber angeordnet sind. — 11. V. 10 (12. V. 09) (A. 3985/10).

29a. Professor Giacomo Kessel in Portici bei Neapel. — Rotations- oder Kontinuierlichen für Filmherstellung mit Hilfe von [illegible] [illegible]. — 1. I. 09 (A. 243/09).

39b. Ingenieur Carl Miljanson in Berlin. — Unter Verwendung von Acetyl-Zellulose hergestellte Folien, insbesondere für elektrische Isolationen und ähnliche gewerbliche Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien aus harten Schichten von Acetylcellulose oder Acetylcellulose-Mischungen einerseits und aus Schichten aus dehnbarem und biegsamem Material andererseits zusammengesetzt sind. — 30. XII. 09 (9. I. 09) (A. 9[illegible]/09).

29b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden durch Ueberziehen von gefärbten oder ungefärbten Fäden beliebiger Herkunft oder gezogenen Metalldrähten bzw. Stahlen mit Lösungen von Zellulose-Acetaten oder Mischungen derselben mit oder ohne Zusatz von Metallbronzen oder -Pulvern, Pigmentträgern oder Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Lösungen oder Mischungen zwecks Erzielung größerer Geschmeidigkeit der Ueberzüge substituierte organische Amine, Anilide, Amide, Imide, organische Aether und Ester oder organische Ringverbindungen zusetzt. — 4. VI. 10 (21. VI. 09) (A. 4612/10).

29d. Ingenieur Philipp Friedländer in Halensee-Berlin. — Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden in einem und demselben Bade ausgestreckt und vollständig koaguliert werden, und daß ein konzentriertes Fällbad angewendet wird, daß die Streckung der Fäden nur während des ersten Teiles der Fällbad-Passage erfolgen kann. — 2. XII. 09 (3. XII. 08) (A. 9022/09).

39b. Königliche Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr. — Verfahren zur Herstellung von [illegible] [illegible], dadurch gekennzeichnet, daß kleinen, durch mehrfaches Schlämmen in Laugen und wässerigen Salzlösungen von verschiedenem spezifischen Gewicht gesondert gemachten

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg. Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg. Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. März 1911

Die Zeitschrift „Kunststoffe" erscheint monatl. 2 mal (am 1. u. 15. d. Mts.) [illegible] Seiten. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ungarn M. [illegible], Ausland M. [illegible] [illegible] Zuschriften f. d. Redakt. [illegible] Dr. Escales, München, [illegible], Bezug sowie Anzeigen [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.

1. Jahrgang Nr. 5

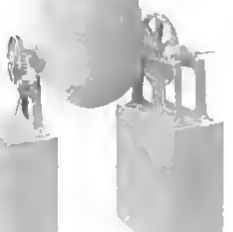
(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Linoleumzementbereitung.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

Erforderte schon die Umwandlung des Leinöls in Linoxyn einen hohen Grad von Aufmerksamkeit und Erfahrung, so ist das in nicht minderer Weise bei der Erzeugung des Linoleumzements der Fall, der den innersten und wichtigsten Bestandteil des Linoleums ausmacht und gewissermaßen als die Seele der fertigen Ware bezeichnet werden kann, da er ihr Elastizität, Geschmeidigkeit, Widerstand gegen Abnutzung usw. verleihen soll. Die Nachteile und Uebelstände, die sich einstellen, wenn in diesem Punkte etwas versehen wird, sind deshalb so unangenehm und zu fürchten, weil die Schäden gewöhnlich erst nach längerer Zeit, nach einem Jahre und noch später, wenn die Ware alt geworden ist, zutage treten, inzwischen aber bereits große Quantitäten Linoleum mit einem solchen Zemente angefertigt wurden und die dann unbrauchbar oder schwer und mit Verlust verkäuflich sind. Daher bleiben die Fabriken im allgemeinen bei den durch jahrelange Praxis als richtig erkannten Rezepten und nehmen höchst ungern und notgedrungen Aenderungen daran vor. Außerordentlich empfehlenswert ist es aus diesem Grunde, wenn man durch die Verhältnisse doch zu einem solchen Schritte genötigt ist, sich ein Verfahren zunutze zu machen, welches darauf hinausläuft, eine Probe des mit dem in neuer Weise zusammengestellten Zemente fabrizierten Linoleums einer künstlichen Alterung zu unterwerfen, indem man sie etwa ein bis zwei Wochen lang in einem Trockenschranke bei ungehindertem Luftzutritt einer Temperatur von 80—100° aussetzt. Man bringt so in wenigen Tagen das Linoleum in einen Zustand, den es bei gewöhnlicher Behandlung in sehr langer Zeit, vielleicht in einigen Jahren erreichen würde und kann, wenn man den Versuch zugleich mit dem bisher benutzten Erzeugnis vornimmt, an Hand der Proben ohne Schwierigkeiten sehen, ob etwa unangenehme Eigenschaften wie übergroße Härte, Sprödigkeit usw. sich zeigen und dementsprechend seine Maßnahmen treffen. Die ersten Angaben über die Zementbereitung stammen von Frederick Walton und sind in seinen englischen Patenten Nr. 3210/1863 und Nr. 2217/1879 enthalten; im ersteren Falle empfiehlt er für das einfarbige Linoleum — denn damals wurde kaum andere Sorte hergestellt — eine aus 800 Teilen Linoxyn (Altwaltonöl), 100 Teilen Kolophonium und 100 Teilen Kaurikopal bestehende Mischung, während er in der zweiten (auf die Inlaidfabrikation berechneten) Vorschrift 864 kg Linoxyn (Altwaltonöl), 214 kg dickgekochtes Leinöl, 272 kg Kolophonium und 68 kg Kaurikopal oder 864 kg Linoxyn, [illegible] kg Terpentinöl, 178 kg Kolophonium und 88 kg Kaurikopal in Anwendung gebracht wissen will. Gewiß hatte er zuvor eine große Reihe von Versuchen anstellen und mannigfache Erfahrungen sammeln müssen, ehe es ihm gelungen war, herauszufinden, daß gerade das oxydierte Leinöl in Verbindung mit dem gemeinen Harz und dem aus Neuseeland stammenden Kaurikopal die brauchbarsten Resultate ergaben; denn noch im Jahre 1860 (englisches Patent Nr. 209) hatte er Mischungen von Schellack und oxydiertem Leinöl für diese Zwecke verwendbar gehalten. Da dieses Wissen von der von ihm gegründeten ersten Linoleumfabrik der Welt durch Leute, welche es dort praktisch erlernt hatten, nach den verschiedensten Ländern, darunter auch nach Deutschland verpflanzt wurde, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn noch heutzutage überall die gleichen Materialien benutzt werden, und was sich in einer Zeit von fast fünfzig Jahren als vorzüglich bewährt hat, sollte man annehmen, wird unantastbar sein. Die Ansichten, welche Materialien zu wählen seien, waren also vollständig geklärt, dafür gingen aber die Meinungen, in welchen Mengenverhältnissen sie zusammenzuschmelzen seien, desto weiter auseinander. Es würde nicht die geringsten Schwierigkeiten machen, eine passende Vorschrift zu finden, wenn man nur nötig hätte, einen tadellosen Linoleumzement zu erzeugen, aber weil die Gestehungskosten, die von den Preisen der Rohmaterialien abhängig sind, die allergrößte Rolle spielen, sind die Fabriken gezwungen, sich mit ihren Rezepten danach zu richten. Es heißt also heute, mit den billigsten Rohstoffen die beste Ware zu schaffen, ein Problem, das allein durch sorgfältig angestellte und richtig beurteilte Versuche zu lösen ist. Unter 1—12 in nachstehender Tabelle ist eine Blütenlese von Rezepten, wie sie tatsächlich in einer Reihe deutscher und ausländischer Werke in Gebrauch sind, zusammengestellt.

Digitized by Google



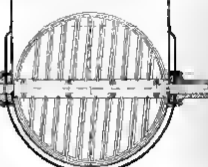


Fig. 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Altwaltonöl	600	600	700	600	600	[illegible]	600	700	500	400	—	200
Neuwaltonöl	—	—	—	—	—	—			—	—	—	200
Bedfordöl	—	—	—	—	—	—	—	—		400	600	—
Kolophonium	90	85	110	100	120	140	120	90	140	100	90	60
Kaurikopal	35	45	30	30	30	45	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	90	35
Rizinusöl	—	—	—	—	—	—	1	1	6	4	6	—

Man hat sich nun zu fragen, welche Bedeutung kommt dem oxydierten Leinöl, welche dem Harz und welche dem Kaurikopal zu und sind zur Bereitung eines guten Linoleumzementes diese drei Stoffe notwendig und unentbehrlich. Unverkennbar ist, daß das Linoxyn dem Linoleum die Elastizität, soweit sie nicht vom Korkmehl herrührt, die Geschmeidigkeit und einen großen Teil der Haltbarkeit verleiht und, da billigere Materialien mit annähernd gleichen Eigenschaften bisher nicht aufgefunden worden sind, schlechterdings unersetzlich ist. Was ihm aber abgeht, das ist genügende Bindefähigkeit und hier zeigt sich die zweite Komponente, das Kolophonium, von der besten Seite, denn seine Klebrigkeit in der Wärme — namentlich in Vereinigung mit verdicktem oder oxydiertem Leinöl — wird ihm gewiß niemand absprechen. Versuchten wir mit einer Mischung aus Waltonöl und Harz einen Zement herzustellen und würden diesen dann zur Erzeugung von Linoleum verwenden, so würden wir die Beobachtung machen, daß die Ware klebend und unverhältnismäßig weich ist, und der Mangel an Härte und somit an Dauerhaftigkeit und Widerstand gegen Abnutzung fällt uns sofort auf. Auf dem Gebiete der Lacke, das wir zum Vergleich heranziehen können, finden wir ähnliche Verhältnisse; ein Lack aus Leinöl und Kolophonium ist wegen seines Nachklebens, seiner leichten Zerstörbarkeit und seiner geringen Härte wegen in der weitaus größten Zahl der Fälle unbrauchbar ganz im Gegensatz zu denen aus den besseren Kopalsorten. Die Frage des Ersatzes des Harzes können wir übergehen, da infolge des niedrigen Preises keine Veranlassung dazu vorliegt, andere Stoffe in Betracht zu ziehen. Um also den Anforderungen an Härte und Dauerhaftigkeit zu entsprechen, wird der Zusatz an **Kaurikopal**, dem daneben natürlich auch ein Teil an Bindefähigkeit zukommt, gemacht. Wenn die besten Erfolge dabei erzielt werden sollen, ist namentlich eine bessere Kaurisorte zu wählen und von dem Kauristaub, der oft 40—60 % fremde Bestandteile enthält und dazu noch aus den von den guten Kopalstücken durch Abschaben entfernten Abfällen besteht, die infolge von Oxydation und anderen Einflüssen ihrer besten Eigenschaften beraubt sind, gänzlich abzusehen. Auf diese Weise gewinnt man einen bedeutend helleren Linoleumzement, während die zuzusetzende Kaurimenge bedeutend herabsinkt und dadurch einen Preisausgleich herbeiführt. Ein Ansatz, der diesen Anregungen gut entspräche, hieße sich aus 600 kg Altwaltonöl, 120 kg Kolophonium und 35 kg Kaurikopal zusammensetzen. Jetzt ist weiter die Frage zu beantworten, ob es unumgänglich notwendig ist, Kaurikopal zuzugeben oder ob nicht eine andere Art von Kopalen die gleichen Dienste leisten wird. Letzteres ist unbedingt zu bejahen und damit eröffnet sich ein weiter Blick, nur darf man nicht in den Fehler verfallen, der immer begangen wird, indem man nämlich die Härte der gerade vorliegenden Kopalsorte außer Acht läßt, denn fälschlicherweise wird diese meistens in gleicher Menge wie sonst der Kauri, den man je ersetzen wollte, hinzugefügt. Je härterer Kopale man sich bedient, desto geringer muß selbstverständlich das Mengenverhältnis sein, in dem sie in der Zementmischung erscheinen dürfen; denn setzt man diese Erkenntnis beiseite und verstößt somit gegen eine wichtige Grundregel, so wird man brüchige Ware erhalten, um einen Mißerfolg reicher werden und glauben, einen Beweis gegen die Verwendbarkeit anderer Kopale geliefert zu haben. Nachstehende Reihe gibt nach **Wiener**[1] die Härte der Kopale in solcher Anordnung wieder, daß sie von oben nach unten gelesen, immer weicher werden.

Sansibar
Mosambik
Sierra Leone (Kieselkopal)
Gabon
Angola
Benguela
Kauri
Manila
[illegible]

Kopal

Für sehr viele Zwecke ist sogar das Hartharz von größtem Nutzen, wobei man, wenn nicht gerade Esterharz verwendet werden soll, den Vorgang der Hartharzerzeugung gleichzeitig mit der Zementbereitung im Kocher vollziehen

---

[1] Chem. Rev. über die Fett- u. Harz-Ind. XVII, 127 (1910).

Fig. 2

kann. Man verschmilzt, um die Art der Ausführung ebenfalls durch ein Beispiel zu erläutern, 600 kg Waltonöl und 160 kg Kolophonium unter Beigabe von etwa 4—5 kg Marmorkalkhydrat. Die Möglichkeit der Benutzung von gehärtetem Manilakopal usw. ist natürlich ebenso gegeben. Nicht uninteressant dürfte es sein, zu erfahren, daß der Grund für das Hartwerden und die dadurch entstehende Brüchigkeit der aus dem Naturwaltonöl hergestellten Ware in einem ähnlich verlaufenden Prozeß, bei dem sich Kalkhartharz bildet, zu suchen ist. Bei der Gewinnung des Naturwaltonöles (siehe Kunststoffe 1, 47 [1911]) wird eine Unmenge saurer Dämpfe frei, welche sich mit der Kreide zu essigsaurem, ameisensaurem Kalk usw. neutralisieren; die Kalksalze verbleiben im Linoxyn und bilden, wie gefunden wurde, bei der Zementschmelze mit dem anwesenden Kolophonium Hartharz, indem die Harzsäuren die leicht flüchtige Essigsäure, Ameisensäure usw. austreiben, um selbst eine Verbindung mit dem Kalzium einzugehen. Aus diesem Grunde muß man hier mit dem Kaurikopalzusatz ganz besonders vorsichtig verfahren. Die Beigabe eines schwer oder nicht trocknenden Oeles, wie Rizinusöl, mildert den Uebelstand wohl, wird ihn aber nicht gänzlich verhindern können, zudem kann man kein größeres Quantum davon nehmen, da sonst der Zusammenhalt, die Zugfestigkeit usw. des Linoleums gefährdet würde. Auf einen Punkt möge noch hingewiesen werden: da die Ausführung des Altwaltonverfahrens (siehe Kunststoffe 1, 47—48 [1911]) nicht immer in chemisch geschulten Händen liegt und die Ueberwachung daher mangelhaft sein muß, ereignet es sich oft, sei es, daß im Sommer durch Witterungsumschlag die Temperatur in den Oxydationshäusern zu hoch ansteigt, sei es, daß sich aus dem im Freien in großen Behältern lagernden Leinöl die festen Glyzeride ausscheiden und zu Boden sinken, wodurch das Leinöl sehr merkbar an Trockenkraft gewinnt, daß die Sauerstoffaufnahme zu heftig verläuft, daher, wie man es nennt, das Oel zu trocken wird. Bei der Verarbeitung eines solchen Linoxyns treten große Schwierigkeiten auf, da es meistens nicht gelingen will, zu einem gut durchgeschmolzenen Produkte zu kommen, und man vielmehr im Gegenteil eine trockene, wenig zusammenhaltende Masse erzielt. Die mit der Zementbereitung betrauten Personen suchen sich aus dieser Lage sehr häufig durch Zugabe bedeutender Kolophoniummengen zu helfen, was bei dem schon stark durchoxydierten Oele für das daraus gefertigte Linoleum sehr ernste Folgen haben kann. Man lasse daher derartige Manipulationen niemals zu und gebe für vorkommende Fälle besondere Vorschriften heraus unter Verwendung von Ablauföl (Scum) (Kunststoffe 1, 48 [1911]) als Erweichungsmittel. Als Beispiel möge folgendes Rezept dienen: 100 kg Ablauföl, 500 kg zu trockenes Waltonöl, 120 kg Kolophonium und 35 kg Kaurikopal.

Fig. 3.

Fig. 4.

Der Schmelzprozeß wird in großen doppelwandigen Kochgefäßen (Fig. 1 u. 2), die mit Dampf von 9—10 Atm. Spannung geheizt werden und mit einem besonders kräftigen horizontal liegenden Rührwerk versehen sind, durchgeführt und vollzieht sich je nach dem benutzten Linoxyn in einer Zeit von 1—5 Stunden. Zemente aus Neuwaltonöl und Bedfordöl werden nämlich dünnflüssig und müssen bis zur eintretenden Verdickung gekocht werden, was oft 5 Stunden in Anspruch nimmt, wogegen eine Schmelze mit richtig oxydiertem Altwaltonöl bereits in einer Stunde beendigt ist. Zuerst trägt man das bereits vorher in einem besonderen Gefäße verflüssigte und auf 150—170° erhitzte Kolophonium in den Zementkocher ein, alsdann folgt das auf einem Zweiwalzwerk (Fig. 3) zerquetschte und zerrissene Linoxyn und zuletzt der mittelst einer Kugelmühle staubfein gemahlene Kaurikopal. Wenn der Zement gar ist, neigt man den Kocher mittelst der daran befindlichen Vorrichtung um seine wagerechte Achse, so daß seine obere Oeffnung nach unten gerichtet ist und stürzt seinen Inhalt in den großen Blechtrichter einer in Tätigkeit befindlichen Zweiwalzenmaschine, an deren kalter Walze er hängen bleibt, um von dort mit Hilfe eines Abstreichmessers von einem Arbeiter mit den Händen, die zum Schutze gegen etwaiges Verbrennen von Zeit zu Zeit in ein Gemisch aus Kreide und Wasser getaucht werden, in mit Kreide bestrichene Blechkästen befördert zu werden, die auf einer danebenstehenden Wage genau mit 25 kg Zementmasse versehen werden. Fig. 4 zeigt den ganzen Vorgang mit dem Unterschiede, daß hier ein alter nicht

Fig. 5.

kippbarer Zementkessel mit eingebautem Rührwerk vorgesehen ist, der am Boden durch Oeffnen eines Schiebers entleert wird. Alsdann wird der Zement auf einem Wagen nach einem Schuppen zum Abkühlen gefahren, um darauf in der nach dem Entfernen der Blechkästen hinterbleibenden Kuchenform dem Lagerhause (Fig. 5) zugeführt zu werden, wo er mindestens einen Monat ruhen soll, da er dadurch an Güte zunehmen soll. Ob infolge eines physikalischen Prozesses oder nicht, ist noch die Frage.

Anmerkung. In dem Artikel „Technische Herstellung des Linoxyns" [Kunststoffe 1, 30 [1911] ist Fig. 13 versehentlich auf den Kopf gestellt worden.

Das Kasein in seiner Bedeutung für die chem.-techn. Industrie unter besonderer Berücksichtigung der Eignung desselben für die Fabrikation plastischer Massen.

Von Theodor Grohntie[illegible] †.

Das Milchkasein hat sich in den letzten Jahren unter den technischen Rohprodukten, speziell unter den Klebe- und Bindemitteln eine besondere Stellung erworben. Kasein wird heute in zahlreichen milchwirtschaftlichen Betrieben des In- und Auslandes in der bekannten handelsüblichen Form für die verschiedensten technischen Zwecke erzeugt und übersteigt heute die Nachfrage weitaus die Weltproduktion dieses Artikels. Infolge der intensiven Binde- und Fixierkraft, die diesem Produkte eigen ist, hat es eine nahezu unentbehrliche Verwendung gefunden und zwar in der Papier-, Farb-, Holz-, Kunstleder-, Textilwaren- und Kunststoffindustrie und vielen anderen hierhingehörigen chem.-techn. Erzeugungen. Es ersetzt vielfach den Kölnerleim, Gummi arabicum, Eiweiß- und Pflanzenleimsorten, läßt sich leicht verarbeiten, wie es denn überhaupt technischen Zwecken namentlich dort dient, wo es vermöge spezieller Eigenschaften dem Verbraucher Ersparnisse und Vorteile bietet.

Neben der schon vorhin genannten Klebkraft besitzt das Kasein noch eine hervorragende Plastizität, welche es befähigt, auch zur Herstellung plastischer Gegenstände und Massen verwendet zu werden. Die Industrie macht bereits hievon ziemlich ausgiebigen Gebrauch und werden heute schon sehr viele praktische Gegenstände, hauptsächlich Imitationsprodukte für Horn, Schildpatt, Elfenbein, Zelluloid etc. aus Kasein als Ausgangsmaterial erzeugt. Die Praxis lehrt, daß es in überaus leichter Art mit den verschiedensten organischen Substanzen, wie Papier, fein gemahlenen Sägespänen, Kork- und Holzmehl etc. etc. sich vermengt, großartig kneten, formen und pressen läßt; nach dem Formen wird die Masse dem Trocknen unterworfen und ergibt feste, harte Produkte. Letztere vertragen die Färbung und Nuancierung mit allen Farben, sowie auch die weitere Verarbeitung der hergestellten Platten auf Schneidmaschinen und der Drehbank. Durch geschickte Nachahmung gelangt man zu den künstlichen Imitationsprodukten von Horn, Elfenbein, Schildpatt, Zelluloid, Bernstein, Ebenholz, Jet etc.

Analog der Verwertung des Milchsaftes von gewissen Pflanzengruppen und Bäumen wird heute die tierische Milch, u. z. die Kuhmilch zu den genannten techn. Produkten verwertet und Gegenstände hergestellt, welche dem täglichen Gebrauche dienen. Hier ist es ausschließlich das in der Kuhmilch enthaltene Kasein (Käsestoff), welches nach der Fällung unter gewissen Verhältnissen sowohl im feuchten als auch getrockneten Zustande für die Erzeugung von plastischen Produkten das Rohmaterial bildet. Weiters ist von ganz besonderer Wichtigkeit das Härteverfahren, welches angewendet wird, da hievon abhängt, daß die Imitationsgegenstände, z. B. Kämme, Haarschmuck etc. nicht der Brüchigkeit ausgesetzt sind; dieser Modus ist für die Drechslerwarenfabriken, welche das Material auf ihren Maschinen weiter verarbeiten, von großer Wichtigkeit. Sofern das plastische Material allen Anforderungen der Praxis genügt und weitere Vervollkommnungen zu erwarten sind, dürften sich noch eine Unzahl von Gegenständen der Spielwaren- und Galanteriewarenbranche herstellen lassen.

Wenn wir auf die Fabrikation dieser Kunststoffe näher eingehen sollen, so ist zu sagen, daß die möglichste Reindarstellung des Rohproduktes, des Kaseins, auch die Herstellung der plastischen Masse als solche ungemein fördert. Es dürfen nämlich die Farben und Farbstoffe, welche je nach dem nachzuahmenden Gegenstande mit in die Masse verarbeitet werden, nicht durch die etwaigen Verunreinigungen des Kaseins ungünstig beeinflußt werden. Klarheit und Durchsichtigkeit der letzteren sind Anforderungen, die schon bei der Herstellung des Rohkaseins berücksichtigt werden müssen. Alle Reinigungsprozesse sind kompliziert und erfordern eine exakte Bemessung der anzuwendenden Materialien wie Natriumhydroxyd, Borax und auch einiger von den kohlensauren Alkalien. Für die Reindarstellung wird schon viel erreicht, wenn die zu den technischen Produkten verwendete Milch, d. i. die Magermilch, wiederholt durch scharfes Zentrifugieren entfettet, als auch sodann auf Temperaturen von 40—50° C. angewärmt wird. Hohe Temperaturanwendung bei entsprechender Sorgfalt, daß das Frischkasein nicht verbrüht, ergibt stets ein reines, brauchbares Produkt, welchem überdies absolute Geruchlosigkeit anhaftet; die Struktur eines solchen Kaseins ist feinkörnig, frei von jeder klebrigen resp. schwammigen Beschaffenheit. Wird das Frisch- oder auch Rohkasein getrocknet, so muß dies, falls kein Vakuumtrockenapparat zur Verfügung steht, in einer Trockenanlage erfolgen, wo ein starker Ventilator für kontinuierlichen Luftstrom sorgt, wobei die dem Außenraum entnommene frische Luft durch eine Heiz- oder Dampfleitung entsprechend erwärmt wird. Wo nicht das trockene grobkörnige Kasein zur weiteren Verarbeitung herangezogen wird, wird dasselbe auf Stein- oder auch gerieften Walzenmühlen fein gemahlen. Bei der Herstellung von Isoliermaterialien wird z. B. fein gemahlenes Kasein mit vegetabilischen Oelen (Lein- und Rizinusöl etc.) roh oder geschwefelt gemischt, was durch mechanische Knetung erreicht wird. Harze, Farb- und Füllstoffe werden mit verarbeitet. Linoleumartige Massen enthalten Alkalialbuminate oder Alkalikaseinate von entsprechender Präparierung. Zur Darstellung von Kunstleder wird ein ähnliches Gemenge u. z. von Lederabfällen mit Klebstoffen (Leim, Kasein, Dextrin etc.) hergestellt. Künstliche Knochenarbeiten werden in Formen aus Knochenabfällen, fein pulverisiert mit aufgelöstem Kasein zu einem Brei vermengt, in Formen gegossen, poliert etc. hergestellt. Knochenmehl, Gips, Kaolin, Graphit etc. werden mit pulverisiertem Kasein gemischt, in teigige Form gebracht, speziell geformt und getrocknet. Es ergeben sich hieraus hornähnliche Produkte, die sich sehr gut weiter verarbeiten lassen.

Wohl ist beim getrockneten Kasein der Nachteil, daß es schwerer plastisch formbar ist, doch wird die gute Plastizität wieder hergestellt, wenn das Kasein mit einer verdünnten Säure befeuchtet wird; man läßt vor der eventuellen Durchtränkung mit dem Formaldehyd, wodurch eine unlösliche Verbindung bewirkt wird, das Produkt durch Verdunstung einen großen Teil an Wasser verlieren, und wird nach diesem Systeme vielfach ein

Digitized by Google

Produkt hergestellt, welchem man heute vielfach im Handel begegnet. Wir wollen nun hiervon das Galalith besonders erwähnen.

Die Herstellung der Masse ist im großen und ganzen genau dieselbe wie bei den schon beschriebenen Kaseinplastica, u. z. die Einknetung mit den Füll- und Farbstoffen, z. B. für grüne Produkte mit Nickelsulfat, schwarzen mit Ruß, Beinschwarz etc., eine Imitation von Ebenholz, mit Mineralfarbenmischungen erhält man schildkrotgesprenkelte und Marmorzeichnungen. Die heute schon im großen betriebene Fabrikation von Galalith machte den Zelluloidwaren schon eine ganz erhebliche Konkurrenz, umsomehr als jeder Gegenstand vollständig unbrennbar ist. Galalithplatten, Stäbe und Röhren werden verarbeitet auf Schirm- und Stockgriffe, Kämme, Schachfiguren und Dominosteine, Messerschalen, Crayons, Zigarrenliebhaberartikel, Schmuck sowie viele für Haus und Familie wichtige Gegenstände und Zierraten. Gleich dem Zelluloid bietet Galalith eine wunderbare Isolierfähigkeit gegen Elektrizität; eine Stromspannung von von 16000 Volts soll noch kein Durchschlagen ergeben.

Nähere Untersuchungen und Vergleiche zwischen Zelluloid und Galalith sollen Gegenstand eines nächsten Artikels sein, und soll nur noch bemerkt werden, daß allen Anzeichen nach die Zelluloidindustrie zur Verminderung der großen Entzündlichkeit ihrer Produkte mit der Zeit sehr viel Kasein gleich anderen Industriezweigen absorbieren dürfte, umsomehr da eine homogene Verbindung der Nitrozellulose und des Kaseins durchführbar ist.

Das Galalith und seine Verarbeitung in der Kammfabrikation.

Von G. Glucklane

Seit ungefähr 7—8 Jahren verarbeitet man in der Kammfabrikation Galalith, doch ist der Verbrauch von diesem Material noch lange nicht so, als wie er eigentlich sein sollte; verschiedene Faktoren sprechen hiermit, daß das Galalith in obiger Industrie noch nicht in der Weise zur Geltung gelangt ist, als wie z. B. Zelluloid. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Kunstprodukten sind bei der Verarbeitung zu Frisier- und Staubkämmen nicht einmal groß; wenn wir die Feuergefährlichkeit des Zelluloid während dessen Verarbeitung in Betracht ziehen, so müßte Galalith entschieden dem ersteren vorzuziehen sein. Unsere Sache soll es jedoch nicht sein, das eine oder andere dieser beiden Materialien hervorzuheben, sondern wir wollen uns heute ausschließlich mit der Verarbeitung von Galalith für die Kammfabrikation befassen.

In erster Linie ist man noch nicht in allen Betrieben mit der Behandlung dieses Materials während dessen Verarbeitung vertraut; einzelne Versuche, die man in verschiedenen Fabriken machte und die ein nicht ganz zufriedenstellendes Resultat lieferten, schreckten ab und ließen neue Versuche nicht mehr aufkommen. Die Unkenntnis, die man für die Verarbeitung dieses neuen Materials noch hatte, sah man in verschiedenen Fällen nicht ein und glaubte mit den Worten „das Material taugt für diesen Artikel nicht", alles gesagt zu haben; einzelne Kammfabriken jedoch, die sich der Sache eingehender gewidmet haben, liefern nicht nur schön aussehende, sondern auch sehr brauchbare Kämme, die den Vergleich mit aus anderen Materialien hergestellten ganz gut aushalten können.

Wir hatten schon mehr als Gelegenheit zu sehen, in welcher falschen Weise Galalith behandelt wurde und wie umständlich dessen Verarbeitung vor sich ging. In letzterer Zeit geht man von Seite der Galalithwerke den Abnehmern ihrer Produkte mit gedruckten Anweisungen an die Hand, um die Behandlung des Galalith zu lehren; derartige Aufklärungen sind ja ganz gut, doch entsprechen sie nicht in der Weise, als wie es die Praxis verlangt und bedürftig ist. Erstens wird gar manche theoretische Anweisung resp. Aufklärung nicht in der Weise angewendet, als wie sie ursprünglich gemeint ist; es entstehen Mißverständnisse, unter Umständen sogar Zweifel, ob sich denn in Wirklichkeit auch alles so verhält, als wie es auf dem Papiere steht. Der beste Lehrmeister ist entschieden die Praxis, und aus dieser wollen wir aus unseren langjährigen Erfahrungen, die wir uns in dieser Branche im In- als wie auch im Auslande gesammelt haben, einige Punkte für die Kammfabrikation bringen.

Das Galalith wird in Platten von 50×40 cm groß geliefert. Die Maße sind nicht immer ganz genau eingehalten, sondern es kommen auch kleine Abweichungen vor. Bei Einteilung der Platten in Kämme muß schon ganz besonders darauf Bezug genommen werden, um eine möglichst rationelle Ausnützung des Materials zu erzielen und ganz wenig Abfall zu bekommen. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man nicht eine einzige Nummer einer Kammsorte aus der Platte herausmacht — ausgenommen es eignet sich eine Größe besonders dazu —, man sei vielmehr bei der Einteilung darauf bedacht, die Länge und Breite der Galalithplatten so auszunützen, daß man verschiedene Längen von Kämmen nimmt, um ausgleichen zu können; man hat dann einen ganz geringen Abfall.

Bevor die Platten zur Verarbeitung gelangen, lasse man diese im Wasser weich werden. Die Härte des Galalith ist verschieden; während z. B. die Farbe „blond" schon in 1—2 Stunden in einem Wasser von 5—6 °/₀ Wärme weich wird, d. h. in den Zustand gelangt, wie solcher zur Verarbeitung nötig ist, können die Farben „Schwarz und Schildpatt-Imitation" 6—8 Stunden, unter Umständen noch länger gebrauchen, bis sie so weich sind, um sich gut und mit Erfolg bearbeiten zu lassen. Bei letzterem Material kann die Temperatur des Wassers auch etwas erhöht werden; es schadet nicht, wenn dasselbe lauwarm ist. Sind die einzelnen Kammplatten aus dem Material ausgeschnitten — es geschieht dies mittelst einer Kreissäge und wird von dem Kammzeher „Oertern" genannt —, dann kommen die einzelnen Werkstücke an die Fassoniermaschine, erhalten dort die gewünschte Form und gelangen hierauf zum Bestoßen. Hier werden die einzelnen Stücke an den beiden Seitenflächen, nach welchen die Zähne des Kammes zu stehen kommen, mittelst Fraiser abgeschrägt, d. h. keilförmig zulaufend bearbeitet. Diese Arbeit sollte speziell bei Galalithkämmen sehr exakt gemacht werden, da in manchen Fällen die Kämme zu klobig sind und im Gebrauche dann nicht so entsprechen, als wie es z. B. der Gummikamm ist. Wir werden für diesen Prozeß an anderer Stelle auf eine besondere dazu geeignete Maschine hinweisen.

Nun kommt das Schneiden der Kämme. Unter der Bezeichnung „Schneiden" versteht man das Einschneiden der einzelnen Zähne in die nun fassonierten Kammplatten. Dazu verwendet man in den meisten Kammfabriken automatische Kammschneidemaschinen verschiedener Systeme. Ein richtig geschnittener Kamm soll zwischen den einzelnen Zähnen, d. h. an den Innenflächen derselben glatt sein. Leider ist dies nicht immer

Digitized by Google

den Fall, sondern es kommen Fabrikate vor, welche in dieser Hinsicht sehr viel zu wünschen übrig lassen. Die Zähne sind an den Innenseiten sehr rauh, sehen wie genarbt aus, bleiben während des Gebrauches — namentlich bei Frauen — in den Haaren stecken, schneiden dieselben sogar ab und brechen dann sehr leicht aus; das Abbrechen der Kämme ist in vielen Fällen die Folge dieser mangelhaften Arbeit. Wo derartige Fehler vorkommen, ist der Grund in den Kreissägen, mittelst deren die Zähne eingeschnitten werden, zu suchen. Richtige fachgemäße Behandlung der Säge verhindert einen derartigen Übelstand, und sollten sich Fabriken, wo derartige Mißstände sich zeigen, veranlaßt sehen, diesen abzuhelfen. Wir können mit aller Gewißheit behaupten, daß sich Galalithkämme in dieser Beziehung tadellos herstellen lassen, müssen jedoch konstatieren, daß wir Kämme aus obigem Material schon in Händen hatten, die in dieser Hinsicht nicht einwandfrei waren. Ein Verfahren, das für Gummi oder sonst ein anderes Material ganz gut sein kann, ist eben für Galalith nicht anwendbar, und sollte man sich daher entschließen, ein System einzuführen, das solche Vorkommnisse ausschließt. Unsere heutige Zeit verlangt etwas Vollkommenes auf jedem Gebiet, also auch hier ein Stillstehen sich nicht bemerkbar machen darf, sondern ein Vorwärtsstreben sich zeigen muß, um dem Fortschritt der Zeit gewachsen zu sein.

Die weiteren Arbeiten, welche mit Feilen, Schleifen, Karlieren und Polieren bezeichnet werden, unterliegen demselben Verfahren, als wie solches bei Hornkämmen angewendet wird. Eine besondere Vorsicht ist jedoch bei dem Schleifen und Karlieren geboten, und zwar insofern, als die Kämme nicht zu lang im Wasser liegen bleiben dürfen, da sonst sehr leicht ein Verziehen der Zähne vorkommen kann und die Kämme dann an ihrem Aussehen verlieren.

Wird der Galalithkamm in trockenem Zustande aufbewahrt und nicht feuchten Lagen gelassen, dann ist er im Gebrauch sogar dem Hornkamm vorzuziehen; erstens spalten sich die Zähne nicht, wie dies bei letzterem nur zu oft vorkommt, zweitens wirkt Galalith auf die Kopfhaut desinfizierend ein und ist infolge dessen ganz entschieden auch den billigen Zelluloidkämmen vorzuziehen. Bessere Qualitäten in Zelluloidkämmen ist ja sehr anerkennenswert und soll hier auch nicht in Betracht gezogen werden.

Bis heute hat sich das Galalith noch nicht die Stellung in der Kammfabrikation verschafft, welche es einnehmen sollte; dies dürfte hauptsächlich auf die z. Z. noch bestehende Abneigung zurückzuführen sein, welche diesem Material von Fachleuten der Kamm-Branche entgegengebracht wird.

Ein folgender Aufsatz wird speziell das moderne Maschinenwesen und sonstige technische Neuerungen der Zelluloid- und Galalithkammfabrikation behandeln, ebenso sollen die neuesten Errungenschaften in der Praxis berücksichtigt und Behandlung der Maschinen sowie Werkzeuge im Detail besprochen werden.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin.

(Fortsetzung.)

2. Celluloidartige Massen.

Einerseits gaben der dem Celluloid anhaftende (Kampfer-) Geruch, andererseits der hohe Preis des Kampfers zur Herstellung von celluloidartigen kampferfreien Massen Veranlassung. Und so lernen wir denn ebenfalls an der Hand der Patentliteratur eine große Anzahl von Verfahren kennen, die das angeregte Ziel verfolgen. So erhält man nach Güttler (D. R. Patent Nr. 56 946) eine unschmelzbare, gieß-, dreh-, bohr-, feil- und walzbare, „Plastomenit" genannte Masse dadurch, daß man Nitrokohlehydrate (Nitroverbindungen der Cellulose, Zucker, Stärke und Gummiarten) mit festen Kohlenwasserstoffen (z. B. Dinitrobenzol, Dinitrophenol) zusammenschmilzt. Durch geeignete Zusätze von Sauerstoffträgern erhält man aus dieser Masse Explosivstoffe.

Ferner stellt Kellner (D. R. Patent Nr. 66 055) einen Celluloidersatz in der Weise her, daß er dickflüssiges Kollodium mit einem aus Nitrocellulose, Schwefel, nicht trocknenden Oelen und Harzen oder Lösungen von Harzen in Oelen zusammengesetzten Brei in einem Autoklaven mischt und durch Druck (12 Atm.) und Temperaturerhöhung (100—150°) in eine gallertartige Masse verwandelt, die in Formen gegossen oder gepreßt und an der Luft erstarren gelassen wird. Die so erhaltene Masse ist durchsichtig, kautschukähnlich bis hornartig und plastisch, von wasserheller bis dunkelgelber Farbe. Nach dem Verfahren von Pagel (amerikanisches Patent Nr. 414 792, britisches Patent Nr. 7277/1893) erhält man ein Pyroxylinprodukt durch Mischen von Pyroxylinlösungen mit den Destillaten, die bei der Esterifizierung von Alkoholen mit Schwefelsäure erhalten werden.

Schupphaus erzielt celluloidartige Massen durch Einwirkenlassen von Verbindungen wie Formanilid, o-Acetphenetidin, o-Acettoluid, p-Acetphenetidin, p-Acettoluid, Benzanilid, ihrer Brom- und Nitroderivate auf Nitrocellulose, D. R. Patent Nr. 80 776, britisches Patent Nr. 21 331/1894, amerikanisches Patent Nr. 528 812). Der genannte Erfinder gab später an, daß man zu ebenfalls brauchbaren Produkten gelangt, wenn man dem Pyroxylin aromatische Ketone oder gemischte Aether beimischt (amer. Patent Nr. 598 649 und 741 554).

Nach den Vorschlägen Maignen (D. R.-Patent Nr. 85 235) erhält man einen „Celluloidin" genannten plastischen Stoff, der sehr hart ist, wenn man eine Lösung von Nitrocellulosen in Alkohol und Aether mit reiner Cellulose mischt, oder ein Gemisch der beiden Cellulosen mit Alkohol und Aether behandelt. An Stelle der reinen Cellulose kann Holzpulver Verwendung finden. Das Celluloidin eignet sich besonders zur Herstellung von Flintenkugeln zum Blindschießen.

Nach dem Verfahren des D. R.-Patentes Nr. 96 365 (Reid und Earle, britisches Patent Nr. 21 995/1895) stellt man celluloidartige Kompositionen durch inniges Vermischen der ev. gelösten Nitrocellulose mit Nitroderivaten von Leinöl oder Ricinusöl enthaltenden Oelen her; die danach erhältlichen Produkte sollen nicht so brüchig wie Celluloid, Parkesin, Xylonit usw. sein. Hornartig ist die Masse, die entsteht, wenn man Nitrocellulose mit Harzen und fein verteilten harz- oder bitumenreichen Körpern (Baumrinde, fetter Torf, bituminöser Schiefer) mischt und die Mischung heiß preßt (Steinke, D. R. Patent Nr. 102 962).

Weiterhin führt das Verfahren Kohls (D. R. Patent Nr. 114 278, Farbwerke Höchst, österreichisches Patent Nr. 1713, britisches Patent Nr. 15 353/1899) zu einer Masse, die die Durchsichtigkeit, Elastizität und Widerstandsfähigkeit des Celluloids besitzt. Um diese zu erzielen, mischt man Kollodium mit Gelatine in der Weise, daß man Kollodiumwolle in überschüssigem Eisessig löst, zu der Lösung Gelatine hinzugibt und sodann nach einiger Zeit 96grädigen Al-

Digitized by Google

Alkohol vorsichtig und allmählich zusetzt. Dann wird die Lösung ev. nach Formgebung zum Trocknen gebracht und die trockene Substanz sorgfältig ausgewaschen und wieder getrocknet.

Wasserundurchlässig, fest und dehnbar, sowie geruchlos soll die von **Kennedy** (amer. Pat. Nr. 587006) aus Nitrocellulose und Wollfett oder Lanolin erhaltene Masse sein (vergl. auch britisches Pat. Nr. 17602/1897, Justice).

Goetter (amer. Pat. Nr. 597144) erzielt einen Celluloidersatz durch Mischen von Nitrocellulose und Anilinrot.

Welker mischt Pyroxylin mit rein. Kreosot [illegible] Teer harter Hölzer (Siedepunkt 165—170° C.) zwecks Gewinnung eines elfenbeinähnlichen Produktes (amer. Pat. Nr. 604181).

Den Kampfer will die **Société Générale pour la fabrication des Matières plastiques** (D. R.-Patent Nr. 117542) bei der Herstellung des Celluloids durch Naphthalin ersetzen. (Vgl. hierzu noch die britischen Patente Nr. 13287/1899 und 20279/1899 [illegible]).

Den Kampfer ersetzen ferner bei der Celluloidherstellung durch α- oder β-Naphthylacetat oder Triphenylphosphat, Trikresylphosphat oder Trinaphthylphosphat mit gutem Erfolg **Dr. Zühl** und **Eisemann** (D. R.-Patente Nr. 118052 und 128120, österr. Patente Nr. 6545 und 9557, britisches Patent Nr. 11751/1900).

Nach dem Verfahren des D. R.-Patentes Nr. 114636 wenden die genannten Erfinder zu dem gleichen Zwecke Phenoxylessigsäuren, Naphthoxylessigsäuren sowie deren Anhydride oder Ester an. Weiterhin dienen ihnen Oxalsäureester zu dem besagten Zwecke (D. R.-Patent Nr. 128119), ebenso Kohlensäureester der Phenole, der Kresole oder Naphthole (D. R.-Patent Nr. 139589) sowie Triphenylthiophosphat, Trikresylthiophosphat (D. R.-Patent Nr. 140164), die Halogenderivate des Triphenyl-, Trikresyl- und Trinaphthylphosphats (D. R.-Patent Nr. 142832), Ester der Phosphorsäure mit Phenolen und Alkoholen (D. R.-Patent Nr. 142971), Diphenyl-, Dikresyl-, Dinaphthylphosphorsäureanilid bezw. Phenyl-, Kresyl- oder Naphthylphosphorsäuredianilid (D. R.-Patent Nr. 144648), Celluloseester organischer Säuren (D. R.-Patent Nr. 162239) und endlich Einwirkungsprodukte des Phosphoroxychlorids bezw. -trichlorids oder Phosphorthiochlorids auf Dichlorhydrin (D. R.-Patent Nr. 173796).

Außer den genannten Verbindungen verwendet **Zühl** auch noch in diesem Verfahren die Phenolester aliphatischer Säuren (britisches Patent Nr. 17948/1900), Methylnaphthylketon, Dinaphthylketon, Methyloxynaphthylketon oder Dioxydinaphthylketon (D. R.-Patent Nr. 122166, britisches Patent Nr. 20733/1900), Phosphorsäureester der Phenole oder Naphthole (britisches Patent Nr. 8072/1901, französ. Patent Nr. [illegible]), Phosphorsäureester von Phenolen, Kresolen oder Naphtholen, in welchen der Sauerstoff der PO-Gruppe durch Schwefel und der Wasserstoff des Benzolringes durch Chlor, Brom oder dergl. ersetzt ist (britisches Patent Nr. 4383/1902, französisches Patent Nr. 309962), Ester organischer Säuren mit Cellulose (amerikanisches Patent Nr. 729990), Phthalsäure, Phthalonsäure, ihre Ester oder Anhydride (britisches Patent Nr. 4126/1901), halogenisierte aromatische Kohlenwasserstoffe (D. R.-Patent Nr. 128956, britisches Patent Nr. 10213/1901), Ester der Kohlensäure und aromatischer Kohlenwasserstoffe (amerikan. Patent Nr. 700884), Ester der Phosphorsäure und aromatischer Kohlenwasserstoffe (amerikan. Patent Nr. 700885), Gemischte Ester der Phosphorsäure (britisches Patent Nr. 23445/1902, amerik. Patent Nr. 733110).

Einen breiten Raum auf dem Gebiete der Erzeugung celluloidartiger Massen nehmen die Erfindungen **John H. Stevens** ein; letzterer stellt die plastischen Massen in der Weise her, daß er Pyroxylin mit den folgenden Substanzen mischt und das Gemisch erhitzt und preßt.

Die zur Mischung mit dem Pyroxylin kommenden Substanzen sind:

Acetanilid ev. ein Gemisch mit Kampfer (amerikan. Patent Nr. 517987); Dinitrotoluol und Kampfer (amerikan. Patent Nr. 542692); Naphthalin und Kampfer (amerikan. Patent Nr. 543197); Paranitrotoluol (amerik. Patent Nr. 552200); [illegible] (amerik. Patent Nr. 564343); Antipyrin, Polypyrin, Salipyrin, Tolysal (amerik. Patent Nr. 566349); Organ. Carbonate (amerik. Patent Nr. 568104); Carbaminsäureester (amerikan. Patent Nr. 568101); Salacetol, Betol, Naphtolbenzoat, Salol, Benzoesäureanhydrid und Kampfer (amerikan. Patent Nr. 572134); Toluol, Sulfobenzid, Sulfonal und Sulfocarbanilid (amer. Patent Nr. 572115); Ketone, beginnend mit Methyläthylketon (amerikan. Patent Nr. [illegible]); Kristallisierte Derivate der Phenole oder aromatischen Alkohole (Dimethylhydrochinon, Thymol, [illegible]) und Kampfer (amer. Patent Nr. [illegible]).

Ferner hat der genannte Erfinder dem Pyroxylin noch die folgenden Substanzen beigemischt und auf diese Weise Produkte erhalten, die infolge ihrer verschiedenen z. T. wertvollen Eigenschaften zu den mannigfaltigsten Zwecken Verwendung finden können:

Harnstoff[illegible], -acetat, -propionat, -butyrat oder dgl. (amerik. Patent Nr. 591870); Harnstoffanilid (amerik. Patent Nr. 593781); [illegible] flüchtiger Fettsäuren einbasischer Natur (amerikan. Patent Nr. 608726); Lactamid (amerikan. Patent Nr. 608727); Salze der Kampfersäure (amerikan. Patent Nr. 609475); Mangansalze flüchtiger Fettsäuren einbasischen Charakters (amerikan. Patent Nr. 610566); [illegible]phosphat (amerikan. Patent Nr. 610614); Kohlensäureester (amerikan. Patent Nr. 610728); Salze der hypophosphorigen Säure (amerikan. Pat. Nr. 610953); Lithiumsalze flüchtiger einbasischer Fettsäuren (amerikan. Patent Nr. 612531); Salze der Bernsteinsäure (amerikan. Patent Nr. 613400); Salze halogenierter einbasischer Fettsäuren (amerikan. Patent Nr. 614514); Harnstoffsalze aromatischer Säuren (amerikan. Patent Nr. 617450); Salze aromatischer Säuren (amerikan. Patent Nr. 621382); Kampfer und fettsaures Magnesiumsalz (amerik. Patent Nr. 621431); Kampfer und ein fettsaures Kaliumsalz (amerikan. Patent 621434); Kampfer und ein fettsaures Natriumsalz (amerikan. Patent Nr. 622290); Kampfer und ein fettsaures Calciumsalz (amerik. Patent Nr. 622291); Bariumbutyrat (amerik. Patent Nr. 622292); Kampfer und ein milchsaures Salz (amerik. Patent Nr. 622271); Kampfer und ein fettsaures Zinksalz (amerikan. Patent Nr. 622294); Strontiumbutyrat (amerik. Patent Nr. 626732); Laktate (amerikan. Patent Nr. 630944); Fettsaure Zinksalze (amerikan. Patent Nr. 630945); Reaktionsprodukt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkoholgemisch (amerikan. Patent Nr. 718670).

Methylacetanilid schlägt **Schmerber** als Ersatz des Kampfers im Celluloid vor (französisches Patent Nr. 340266).

Mit Rücksicht auf ihre Billigkeit empfehlen die **Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning** an Stelle des Kampfers aromatische Sulfosäurederivate, die sich von Chloriden, Estern und Amiden ableiten, bei der Fabrikation celluloidähnlicher Massen anzuwenden (D. R.-Patent Nr. 122272, amerikan. Patent Nr. 758335, britisches Patent Nr. 25431/1899). Später schlug die genannte Firma neutrale Phthalsäurealkyl- oder -alphylester als Kampferersatzmittel vor (D. R.-Patent Nr. 127816).

Geschmeidige celluloidartige Massen resultieren, wenn man bei der Fabrikation des Celluloids den Kampfer ganz oder teilweise durch diejenigen Produkte ersetzt

Digitized by Google

die durch Einwirkung von Salzsäure bezw. Salpetersäure und Essigsäure auf Glycerin (Acetodichlorhydrine, Diacetochlorhydrine und Monoacetomonochlorhydrine) entstehen (D. R. Patent Nr. 125315, britisches Patent Nr. 13131/1900 Goldsmith und The British Xylonite Company). Dem genannten Erfinder ist auch in Deutschland die Herstellung celluloidartiger Massen unter Anwendung der Ester der Sebacinsäure an Stelle von Kampfer geschützt worden (D. R.-Patent Nr. 139738, vergl. hierzu auch das britische Patent Nr. 22662/1901).

Farb- und geruchlose, dauernd klar bleibende celluloidähnliche Massen von großer Elastizität und Politurfähigkeit, deren Härte dem Celluloid völlig entspricht, stellt die Deutsche Celluloidfabrik in Plagwitz dadurch her, daß sie den zur Herstellung von Celluloid erforderlichen Kampfer bezw. dessen Ersatzmittel ganz oder teilweise durch die Acetylderivate solcher sekundärer Amine ersetzt, in denen zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch aromatische Reste substituiert sind (D. R. Patent Nr. 132371, britisches Patent Nr. 12863/1901, österreich. Patent Nr. 1137h). Man verwendet z. B. hierbei Acetyldiphenylamin, Acetylphenylnaphthylamin.

Der Rheinischen Gummi- und Celluloid-Fabrik gelang die Herstellung celluloidartiger Massen dadurch, daß sie an Stelle des Kampfers organische Säureester der Glykose, Lävulose, Laktose und Saccharose oder diese drei erstgenannten Zuckerarten selbst sowie endlich α- und β-Phenylnaphthalin, α- und β-Benzylnaphthalin, α- und β-Dinaphthylin und β-Dinaphthylmethan anwendete (D. R.-Patent Nr. 140263, 140855 und 140480). Später erkannte die zuletzt genannte Firma, daß man den Kampfer auch mit Vorteil teilweise durch mit Aldehyden vorbehandelte Stärkearten oder Dextrin ersetzen kann (D. R.-Patent Nr. 168497).

Ferner sind Claessen im In- und Auslande eine Reihe von Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen geschützt worden.

Das älteste dieser Verfahren besteht darin, daß man einen in 96%igem Alkohol ohne Zusatz anderer Lösungsmittel vollkommen löslichen Nitrocellulose im Gemisch mit leicht schmelzbaren Harzen oder Ceresin und etwa 96%igem Alkohol verarbeitet (D. R.-Patent Nr. 163668). Sodann ersetzt Claessen den Kampfer ganz oder zum Teil durch Isobornylacetat (D. R.-Patent Nr. 172941), durch Benzylidendiacetessigester oder Benzylidenacetessigester (D. R.-Patent Nr. 172966, österreichisches Patent Nr. 26335, französ. Patent Nr. 363090), durch das durch Einwirkenlassen von Salzsäuregas auf den Benzylidendiacetessigester entstehende Kondensationsprodukt das 3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarbäthoxyl-Δ-Keto-R-hexen (D. R.-Patent Nr. 172967), durch Aethylidendiacetessigester oder Mischungen dieses mit den oben genannten Benzylidenverbindungen (D. R.-Patent Nr. 174259), durch Substitutionsprodukte des Harnstoffs, in denen die sämtlichen an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch organische Säureradikale ersetzt sind (D. R.-Patent Nr. 178133) und endlich durch Harnstoffe oder Thioharnstoffe, deren sämtliche Wasserstoffatome durch organische Radikale oder deren Halogenderivate ersetzt sind (D. R.-Patent Nr. 191454, britisches Patent Nr. 20037/1906, österreichisches Patent Nr. 27060, französisches Patent Nr. 364604, amerikanisches Patent Nr. 831488).

Der genannte Erfinder verarbeitet schließlich auch (Benzoyl-) Collodium und tetrasubstituierten (z. B. Aethyl-, Methyl-, Diphenyl-) Harnstoff zu einer Paste, die er auf 60° erhitzt, und die auf diesem Wege erhaltene Masse zwischen erhitzten Walzen knetet, preßt und in der Presse erhitzt (britisches Patent Nr. 21493/1906). Die gewonnene Masse ist klar durchscheinend und gelatineähnlich.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik verwendete an Stelle des Kampfers Benzylidendimethyl oder dessen Monochlorsubstitutionsprodukte und erzielte dadurch celluloidartige Massen von gewünschter Haltbarkeit und Elastizität (D. R. Patent Nr. 173020). Später verwendete sie zu dem gleichen Zwecke die Methyl-, Aethyl- und Benzylacetylverbindungen derjenigen drei- und mehrfach chlorierten Aniline, in denen beide Orthostellungen zur Aminogruppe durch Chlor besetzt sind, mit Ausnahme des Methylacettrichloranilids und des Benzylacettrichloranilids und verarbeitete diese in bekannter Weise mit Nitrocellulose auf celluloidähnliche Massen, die eine große Beständigkeit aufweisen (D. R. Patent Nr. 176474, österreichisches Patent Nr. 32175, französisches Patent Nr. 363846).

Auch die von aromatischen Orthodiaminen sich ableitenden Amidine zog die genannte Firma als Kampferersatz heran (D. R. Patent Nr. 180126, britisches Pat. Nr. 10228/1906, amerikanisches Pat. Nr. 892899). Endlich verwandte sie auch für die Herstellung celluloidähnlicher Massen an Stelle des Kampfers das o-Methylbenzoyltrichloranilid (D. R. Patent Nr. 180208, französ. Zusatzpatent Nr. 6292).

Hier ist auch des Verfahrens der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zu gedenken, bei dem der Nitrocellulose gefällte Metallhydroxyde oder -oxyde einverleibt werden (britisches Patent Nr. 11456/1898).

Borneol oder Isoborneol wird nach dem Verfahren von Bnrlnr & Co. in Basel (D. R. Patent Nr. 185888, österr. Patent Nr. 30845) mittels eines Lösungsmittels für Nitrocellulose in Lösung gebracht, sodann das gelöste Borneol oder Isoborneol entweder allein oder zusammen mit Kampfer mit der Nitrocellulose innig gemischt und schließlich nach Erhalten einer homogenen Masse das Lösungsmittel (Aethylacetat, Amylacetat, Aceton usw.) entfernt. Es resultiert ein celluloidähnliches Produkt von ausgezeichneten Eigenschaften. Analog ist das Verfahren des britischen Patentes Nr. 11512/1905, des am. Pat. Nr. 831028 und des französischen Patentes Nr. 349970 Bahrl, Magnini und Finnini.

Cyclohexanone und deren Homologe, Cyclohexanol und deren Homologe oder Gemische dieser Hexanone und Hexanole besitzen ein gutes Lösungsvermögen für Nitrocellulose und riechen sehr angenehm pfefferminzartig. Aus diesen Gründen stellt Raschig mit ihrer Hilfe celluloidähnliche Massen her, die sehr schön, hart und transparent sind (D. R. Patent Nr. 174914, am. Patent Nr. 900204).

Außer aromatischen Aldehyden verwenden für den beregten Zweck Brunner und Leroux ebenfalls Cyclohexanone (franz. Patent Nr. 409557).

Weiterhin kann man nach dem Verfahren der Rheinischen Gummi- und Celluloid-Fabrik den Kampfer mit Erfolg durch die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Terpenen, terpenhaltigen ätherischen Ölen, Harzen und Balsamen ersetzen (D. R.-Patent Nr. 188822).

Nach der Erfindung Seelocki (D. R. Patent Nr. 202720) wird Nitro- oder Acetylcellulose mit den durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf hydroaromatische ungesättigte Ketone (Carvon, Pulegon, Cyclohexenon) entstehenden Verbindungen für sich oder in Mischung mit Kampfer oder Kampferersatzmittel auf celluloidähnliche Massen verarbeitet.

Mit Salzsäure behandeltem Terpentin mischt Nagel (am. Pat. Nr. 596662) mit der Nitrocellulose und erhält so nach Bearbeitung des Gemenges in üblicher Weise ein celluloidartiges Material.

Das durch Behandeln von Terpentin mit Schwefelsäure erhaltene Polymerisationsprodukt soll ebenfalls einen

Digitized by Google

guten Kampferersatz darstellen (Rouxeville, britisches Pat. Nr. 13023/1901, am. Pat. Nr. 881827).

Zur Herstellung von Kämmen und Bijouteriewaren soll sich in erster Linie die celluloidartige Masse eignen, die entsteht, wenn man dem Gemisch von Nitrocellulose und Kampfer bzw. Kampferersatzmitteln Maisin (d. i. ein aus Mais extrahierter Eiweißstoff) einverleibt ([illegible] und Allain, D. R. Patent Nr. 207869, franz. Patent Nr. 388047, am. Pat. Nr. 929660, öst. Pat. Nr. 40483, britisches Patent Nr. 9313/1908).

Das Maisprodukt kann ferner durch ein Amidin (Zein, Gliadin usw.) ersetzt werden (franz. Zus.-Pat. Nr. 10613).

[illegible] (D. R. Patent Nr. 214398) will eine schwer verbrennliche celluloidartige Masse dadurch erzeugen, daß er eine Lösung der Nitrocellulose mit Luft oder Sauerstoff behandelt und das dabei erhaltene Produkt nach Zusatz von Milchsäure oder deren Salzen, Strontiumchlorid und gegebenenfalls Ricinusöl in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Der genannte Erfinder hat ferner vorgeschlagen, Milchsäure-Nitrocellulosegemische vorgenannter Art mit einer Gelatine-Milchsäurelösung zu vermengen (französisches Patent Nr. 408406).

Boehringer und Söhne (D. R.-Patent Nr. 214962) verwenden an Stelle des Kampfers zyklische Acetale, die aus Aldehyden oder Ketonen einerseits und mehrwertigen Alkoholen der allgemeinen Formel $CH_2OH\ (CH\ OH)_n\ CH_2OH$ andererseits entstehen.

Dioxydiphenylsulfon soll nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. Patent Nr. 219918, französisches Patent Nr. 404886, britisches Patent Nr. 15855/1909) bei der üblichen Celluloidherstellung Verwendung finden und so ein sehr wertvolles elastisches und transparentes, sowie lichtechtes Produkt gewonnen werden.

Ein mit Leichtigkeit zu bearbeitendes, sehr hartes und für Wasser undurchdringbares celluloidartiges Produkt erhält man nach Franquet (D. R. Patent Nr. 138783, britisches Patent Nr. 14981/1901) dadurch, daß man der Lösung von Nitrocellulose und Kampfer ein mit Hilfe von Lösungsmitteln z. B. Boraxlösung plastisch gemachtes und dann wieder entwässertes Casein zusetzt. Später ersetzte Franquet das Casein durch unlösliche Caseinate (D. R. Patent Nr. 139905). Ebenfalls Casein im Gemisch mit Nitrocellulose verarbeiteten [illegible] (am. Pat. Nr. 700471) und Fell (brit. Patent Nr. 23752/1903).

Mit Hilfe von Amylacetat und Kampfer plastisch gemachte Nitrocellulose läßt sich mit gelatiniertem Dextrin gemäß dem Verfahren des D. R. Patents Nr. 141310 (Société Industrielle de Celluloïd) zur Herstellung schwer verbrennlicher, celluloidartiger Massen mischen.

Ein reines hornartiges Nitrocelluloseprodukt erhält man nach [illegible] (D. R. Patent Nr. 214193) dadurch, daß man Nitrocellulose, die durch Einwirkung einer aus 65% Schwefelsäure, 10% Salpetersäure und 27% Wasser bestehenden Mischsäure auf Cellulose hergestellt wird, mit kaustischen Alkalilösungen behandelt und durch Zusatz schwacher Säuren, Salze o. dgl. zum Erhärten bringt.

Der Mischung von Nitrocellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln soll nach dem Verfahren der Société Industrielle de Celluloïd (D. R.-Patent Nr. 221081, franz. Patent Nr. 407841) Maltodextrin usw. nach vorangegangener Neutralisation mit alkalisch wirkenden Körpern wie z. B. Borax, angesetzt und auf diesem Wege eine sehr plastische, transparente, sowie schwer entzündbare Masse erzielt werden.

Mit Gelatine mischt die Société Industrielle de Celluloïd eine plastische Nitrocellulose nach dem Verfahren des franz. Patents Nr. 319976. Mit Formaldehyd soll die Gelatine vor deren Zusatz zur Nitrocellulose nach dem Verfahren der Société anonyme l'Oyonnaxienne behandelt und so ein Celluloidersatz geschaffen werden (franz. Patent Nr. 320133). Halogenisierte ätherische Oele lassen sich nach der Erfindung Callenbergs (franz. Patent Nr. 322506) der Cellulose und Nitrocellulose einverleiben und erhält man auf diese Weise celluloidartige Produkte. Gemische von Terpentin (oder anderen Harzen) und Aceton (oder anderen Ketonen) sollen nach Angabe Ortmanns (franz. Patent Nr. 342464, britisches Patent Nr. 5280/1904) geeignet sein, den Kampfer im Celluloid mit Erfolg zu ersetzen.

Elastische hornartige Substanzen entstehen, wenn acetylierte Cellulose mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder ihren im Kern substituierten Derivaten bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur ev. unter Druck miteinander zur Einwirkung gebracht werden (Lederer, D. R.-Patent Nr. 145106, französisches Patent Nr. 319724, amerikanisches Patent Nr. 774677). Bei diesem Verfahren können ein oder mehrere Lösungsmittel verwendet werden (Lederer, D. R.-Patent Nr. 151918). Ferner fand Lederer, daß sich ebenfalls hornartige, plastische Massen erzeugen lassen durch inniges Mischen von Acetylcellulosen mit Chloralhydrat und Aussetzen des Gemisches starkem Druck in mäßiger Wärme (D. R.-Patent Nr. 152111, britisches Patent Nr. 7088/1902). Weiterhin sollen nach einer späteren Erfindung des genannten Erfinders Massen von ähnlichen Eigenschaften durch Verarbeiten von Acetylcellulosen mit Chloralalkoholaten für sich oder in Verbindung mit anderen Substanzen mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln erhalten werden (D. R.-Patent Nr. 189703, britisches Patent Nr. 9537/1907, französische Patente Nr. 319724, 377010 und Zus.-Pat. Nr. 811).

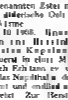
An Stelle der Acetylcellulose können auch Nitrocellulosen, organische Säureester der Nitrocellulose, organische Säureester der Cellulose, Hydrocellulose, Oxycellulose oder hydratisierte Celluloseester jede für sich oder deren Mischungen mit Chloralalkoholatverbindungen gegebenenfalls unter Zusatz von Kampfer und dgl. verarbeitet werden (Lederer, österr. Patent Nr. 34909, franz. Patent Nr. 377010). Acetylcellulose und Phenolester mischt man endlich nach Angabe des französischen Patentes Nr. 402083 (Lederer).

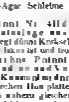
Hier ist noch das Verfahren [illegible] (britisches Patent Nr. 12976/1904) zu nennen, das darin besteht, daß man Acetylcellulose in der Wärme in einem Lösungsmittel löst, das in der Kälte nicht lösend wirkt, z. B. Gemisch von Alkohol und Benzol, hierauf erkalten läßt, das Lösungsmittel entfernt und sodann das resultierende Produkt mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln erhitzt.

Das Verfahren der Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer zur Herstellung celluloidartiger Massen besteht darin, daß man Nitrocellulose mit acidylierten sekundären oder halogenisierten primären Aminen mischt (britische Patente Nr. 15435/1904, 2817/1906 und 16271/1906, französische Patente Nr. 341556 und 577671).

Als ganzen oder teilweisen Ersatz des Kampfers bei der Celluloidfabrikation schlägt die Société Anonyme Nouvelle ‚L'Oyonnithe' die Alkylester der Fettsäuren (von Palmitin-, Stearin-, Oleinsäure) vor (franz. Patent Nr. 387179). Den Ersatz des Kampfers durch Harz (Kolophonium) strebt Gillet (franz. Patent Nr. 352853) an. Zu dem gleichen Zwecke wendet Gillet (franz. Patente Nr. 381270 und 382350) ferner ein Gemisch von Harz (Kolophonium) und Rizinusöl an. Zink-, Aluminium-, Blei-, Magnesiumresinat und Magnesiumsulforicinat empfiehlt ferner [illegible] (franz. Patent Nr. 374305 und Zus.-Pat. Nr. 8760). Sodann will Boudet (franz. Patent

Digitized by Google





Nr. 372599) dem Celluloid Gelatine, Glukose, Harzstoffe, Öle und Alkohol einverleiben. Ebenfalls Harz (Kolophonium) und Naphthalin will Albert Carmo (franz. Patent Nr. 372512) der Nitrocellulose einverleiben. Nitrocellulose, Öl und Kampfer bilden die Substanzen, aus denen nach dem Verfahren Mauritius Pétrys (franz. Patent Nr. 362018) ein Celluloid- und Hornersatz erzeugt werden soll.

Zum Schlusse betrachten wir noch die Verfahren, welche ebenfalls die Erzeugung celluloidartiger Produkte zum Endzweck haben, aber von andern Stoffen als der Nitrocellulose ausgehen.

So mischt Walker Celluloseacetat mit Phenol, Thymol, Cresol oder gewissen ätherischen Ölen und eventuell Chloroform oder dgl. und will auf diese Weise eine nichtentzündbare celluloidähnliche Masse erhalten (amerikanisches Patent Nr. 774713). Eine Modifikation dieses Verfahrens besteht darin, daß man dem Acetat oder seinem Phenolgemisch ein nichtflüchtiges Medium wie z. B. Castoröl (Ricinusöl) zusetzt (amerikan. Patent Nr. 774714). Gemische von Acetylcellulose mit nichttrocknenden Ölen, Phenol, Cresol oder Naphthol [illegible] werden nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 27201/1908 (Manissadjian, französische Patentschrift Nr. 413658 und 413657, Marakian und Manissadjian) erhitzt und so plastische celluloidähnliche Massen erhalten.

Die Nitrocellulose bei der Celluloidfabrikation mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln will Newton durch (Tri-) Acetylcellulose ersetzen (britisches Patent Nr. 26075/1901).

Teigartige formbare Massen entstehen, wenn Mischungen von Äthylcellulose mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln in Lösung gebracht und dann mit einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällflüssigkeit wieder ausgeschieden werden (D. R. Patent Nr. 210519 Bayer). Die entstehenden Massen lassen sich gut formen, pressen, walzen und beliebig verarbeiten.

Die Herstellung celluloidähnlicher durchsichtiger Massen bewirken Sinakar und Lehmann (D. R. Patent Nr. 202133, österr. Patent Nr. 41517) in der Weise, daß sie Agar-Agar, Seetang oder andere Meeresalgen in kochendem Wasser lösen, bezw. damit extrahieren und der nach dem Verdunsten des Wassers zurückbleibenden Gallerte Casein, Stearin, Bienen- oder japanisches Wachs, venetianisches Terpentin, Ricinus- oder Mohnöl und in kaltem Wasser aufgeschlämmte Stärke unter Erhitzen und Rühren zusetzen.

Keratinhaltige Stoffe (Klauen, Nägel, Horn, Haare, Federn usw.) werden in der Weise auf celluloidartige Massen verarbeitet, daß man sie in Alkalien löst, mit Säuren fällt, die Niederschläge preßt und der Einwirkung von Formaldehyd aussetzt, damit die Formmassen größere Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit erlangen (D. R.-Patent Nr. 134314, österr. Patent Nr. 11497, Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier Reithoffer).

Nach der Erfindung Storeys (britisches Patent Nr. 8875/1905) kocht man Karbolsäure (Phenol) mit Formaldehydlösung bis zur Dickflüssigkeit des Gemisches und trocknet dann bei Temperaturen unter 100°.

Ein Ersatzmittel für Celluloid, Glas, Elfenbein erhält man nach Thornton und Rothwell (D. R.-Patent Nr. 117878, amerikan. Patent Nr. 654688 und 654689) durch Behandeln von Aluminium- oder Zinksalzen der Fettsäuren (Ölsäure, Stearinsäure, Harzsäure) mit flüchtigen Lösungsmitteln (Benzol, Benzin) und Trocknen der Masse.

Aus Algen, [illegible] und [illegible] gewinnt Tinquenet (franz. Pat. Nr. 362989) Materialien, die er auf eine celluloidartige nichtentzündliche Masse mit Hilfe von Formaldehyd verarbeitet.

Ebenfalls einen Celluloidersatz wollen Haydenhauss, Bauhegger und Glaser in der Weise erzielen, daß sie Leim oder Gelatine und eine Lösung von Carragheen unter Zusatz einer Säure (Essigsäure) mischen und die erhaltene Paste mit Formaldehyd härten (französisches Patent Nr. 406139). (Forts. folgt.)

Patent-Bericht.

Belegmittel für Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

Amerikanisches Patent Nr. 948189. William D. Sens und David L. Sens in Philadelphia. Herstellung von Linoleum. Man kombiniert mit dickem (Lein-) Öl, Magnesia und Asbest, eventuell unter Zusatz von Kaurigummi, Harz, Holzmehl und Farbstoff. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible]. Paul Blandach in Bremen. Verfahren zur Herstellung von Linoleum. Man mischt Korkmehl, Farbstoff, gekochtes Leinöl, Harz und Kauri, preßt die so erhaltene Masse auf Fasermaterial, verteilt dieses Produkt in einer körnigen Masse und preßt diese auf Kanevas. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.

(Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. 221667 vom 15. 4. 09. Dr. Albert Hesse in Wilmersdorf. Die Benutzung von Alkyl- und Arylestern der Phthalsäure oder von Gemischen dieser Ester als Lösungsmittel. Man benutzt die genannten Ester als Lösungsmittel insbesondere für Harze, Fette und ätherische Öle und Riechstoffe mit oder ohne Anwendung von Wärme. K.

D. R.-Patent Nr. 221145 vom 3. 10. 1908. Ernst Trenkner in [illegible] bei [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von harten und gehärteten Kopalen in trocknenden Ölen. Die Harze werden zuerst in einer Mischung von Naphthalin und Harz- oder Kopalöl durch Erhitzen ev. unter Druck bei 215—265 aufgelöst, hierauf werden das Naphthalin, das Harz- und Kopalöl durch Sieden der Lösung entfernt und endlich wird zu dem Rückstand bei 240—280° Leinöl gesetzt. Zur Herstellung von Lacken aus diesen Lösungen versetzt man sie mit Terpentinöl und Trockenmitteln ev. noch mit Leinöl. K.

D. R.-Patent Nr. 2294[illegible] vom 27. 2. 1908. Dr. Alfred Genthe in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Linoleummasse oder ähnlichem Material. Das nach irgend einem Verfahren schnell oxydierte und in feste Masse umgewandelte Öl wird mit rohem Öl vermischt. K.

Britisches Patent Nr. 21218/1909. William Adolf [illegible] in London. Behandlung von Lack. Man mischt Stocklack in Mischung mit Wasser zu einem Brei und entfernt durch Waschen und Chemikalien oder Sand den in dem Lack enthaltenen Farbstoff und zentrifugiert ihn schließlich. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 11940 (zu Patent Nr. 400[illegible]). André Lesueur. Verfahren, Kork in Pulverform auf undurchlässige Stoffe oder Gewebe aufzubringen. Man unterwirft das mit dem Korkpulver versehene Gewebe auf beiden Seiten der Einwirkung von Schwefelchlorid bei 40°. K.

Französisches Patent Nr. 411177. Félix Renneville. Herstellung von Anstrichen aus Teer. Man wendet als Anstrichmasse eine Emulsion von Teer, Wasser und Ton an. K.

Französisches Patent Nr. 411596. Jean Eugène Poisson. Herstellung eines Perlmutterersatzes. Man mischt Fischschuppen mit Zelluloselacken oder Firnissen und gibt dem Gemisch Gelatine, Agar-Agar, Schleime oder Eiweißstoffe zu. K.

Französisches Patent Nr. 411[illegible]. Léon Conrad. Herstellung von einer Unterlage aus Kunstleder auf [illegible] Platten. Man legt dünne Korkscheiben oder Gewebe auf Kunstleder, dessen Oberfläche [illegible] ist und trocknet das Produkt. K.

Fig. 1

Französisches Patent Nr. 417840. Karl Wagner. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kämmen aus Horn. Stücke der [illegible] Hornplatten, die mit dem herzustellenden Kamm nahezu gleichen Volumen, jedoch geringere Breite und Länge als der fertige Kamm besitzen, werden in Formen eingebracht, deren Hohlraum der Gestalt des Kammes entspricht. Diese Formen mit dem Hornstück werden unter gleichzeitiger Erhitzung einem ständig steigenden und schließlich sehr hohen Preßdruck ausgesetzt und sodann unter Druck ab-

Fig. 2

Digitized by Google

gekühlt. Da die Hornmasse bei der Erhitzung und dem hohen Druck (bis 300 Atm.) flüssig wird, sind die Formen derart ausgebildet, daß ein Austritt der Hornmasse über die genannte Umrißlinie der Kammer verhindert wird. Die Figur 1 zeigt eine solche Form für einen Frisierkamm in Ansicht, Fig. 2 im Querschnitt. K.

Französisches Patent Nr. 416194. Felix Hippe. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. Man verwendet Filz zum Verstärken des Kunstleders. K.

Französisches Patent Nr. 416543. Émile Géniaé Daladuye. Kunstleder. Man mischt Kasein und Ammoniak in Gegenwart von Tannin, eine Leinöl-Kautschuklösung, in der Hitze mittels Schwefel vulkanisiertes Leinöl und eine Zelluloselösung und gibt das Gemisch auf ein Gewebe, worauf dieses kalandriert und gaufriert wird. K.

Französisches Patent Nr. 419061. Emanuel Nux. Herstellung eines elastischen Gummiersatzes. Heißes Fett, Stärke und Salpetersäure werden zusammengebracht und die dabei erhaltene Lösung wird mit Stearin, Harz, Formaldehyd und einer Mineralsäure behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 419268. Société R. de Saint Blanchard & Cie. Anstrich. Der Anstrich besteht aus einem Gemisch von Petroleum, Oelnaphtha, Vaselin, Paraffin, Kautschuklösung, Kolophonium und Sandarak in Terpentin gelöst und eventuell einer Petroläther-Kautschuklösung. Dieses Gemisch dient als Grundlage für Farbstoffe. K.

Österreichisches Patent Nr. 41613. Dr. Alfred Genthe in Frankfurt a. M. Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Leinöl und anderen ähnlichen Ölen durch Erhitzen. Während des Erhitzens unter Abschluß der Luft werden die aus dem Oel entweichenden Dämpfe in dem Raume oberhalb der Oberfläche des Oeles kondensiert, das Kondensat aber verhindert, in das Oel zurückzulaufen. Die hierzu geeignete Vorrichtung enthält in der Erweiterung des Kessels über dem Oel eine Sammelrinne für das Kondensat und eventuell gekühlte Rippen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 966 33[illegible]. David T. Day in Washington. Verfahren, um Asphalt zur Lackherstellung geeignet zu machen. Man nitriert Asphalt mit Salpetersäure, entfernt die nicht nitrierten (ebenfalls schwimmenden) Teile und gibt die Lösung in kaltes Wasser. Es scheiden sich die gebildeten Nitroprodukte aus, die gewaschen und getrocknet mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt einfache Lacke geben. K.

Amerikanisches Patent Nr. 977212. Joseph Wilson in [illegible] (Massachusetts). Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen mit Hochdruck aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Auf einer Grundplatte 1 mit Öffnung 2 ist eine Formplatte 3 befestigt, die entsprechend der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes durchbrochen ist. Diese Durchbrechungen befinden sich oberhalb der Öffnung 2 und sind nach dort hin deutlich erweitert. Auf die Platte 3 wird das zu bearbeitende Werkstück 4 (Zelluloid, Horn, Kunstleder usw.) gelegt und mittels einer zweiten Formplatte 5 bedeckt, die ebenso wie Platte 3 mit Durchbrechungen versehen ist, die nach oben hin deutlich erweitert sind. Außerdem ist auf der gegen das Werkstück gerichteten Seite der Platte 5 die genaue Gestalt des Gegenstandes eingraviert. Über der Platte 5 ist ein Stempel 6 beweglich, der mit Stanzmessern 7 versehen ist, die in die Durchbrechungen der Platten 3 und 5 passen. Die Bewegung der Platte 5 nach oben begrenzen die Muttern 8, nach unten die Anschlagstücke 9. Die Arbeitsweise ist folgende: Nachdem die Materialplatte 4 auf die Formplatte 3 gelegt ist, wird sie mit der Platte 5 bedeckt und sodann der Stempel 6 nach unten bewegt. Hierbei stanzen die Messer 7 die Aussparungen aus, worauf zwischen den Platten 3 und 5, die erhitzt sind, die Ausprägung des Werkstückes erfolgt. In dieser Stellung verbleiben die Platten eine kurze Zeit. Nach dem Anheben von Stempel 6 und Platte 5 wird der fertige Gegenstand entfernt, der entsprechend der Gestaltung der Platte 3 abgerundete Konturen besitzt. K.

Britisches Patent Nr. 3411/1910. Julius Kantorowicz in Breslau. Trockner mit heißem Wasser für Klebstoff für die Pappindustrie. Ein Brei, bestehend aus Stärke oder Dextrin und einem Alkali, einer Säure oder einem oxydierenden Agens (Chlor), wird in dünner Schicht über eine erhitzte flache (Zylinder-Platte) hinweggeführt, wodurch er in eine Paste übergeführt und getrocknet. K.

Französisches Patent Nr. 415914. Francesco Rompichini. Gegen Feuchtigkeit und Wasser undurchlässiger Klebstoff zum Leimen von Leder, Geweben, Filz und allen sonstigen porösen Stoffen. Der Klebstoff besteht aus einer Lösung von Nitrozellulose eventuell in Verbindung mit Kampfer (Zelluloid eventuell in Mischung mit anderen [illegible]) in Aceton. K.

Französisches Patent Nr. 419692. Arnaud de [illegible]. Feuerbeständiger Kitt zum Verstopfen der Risse an Gasretorten. Der Kitt besteht aus einem Gemisch von Kieselsäure (Sand), Calciumcarbonat, plastischem Ton, Eisenoxyd, Borax, Schwefel und pulverisiertem Quarz oder Feldspat. K.

Österreichisches Patent Nr. 13575. Willy Ehrhardt in Wien. Kittstifte. Der Stift besteht aus einer Mischung von Gummi, Zitronensäure, Chlorcalcium und vorteilhaft aus Kaliumchromat, welches Gemisch mit Alkohol versetzt in Stangenform gepreßt und getrocknet wird. Zweckmäßig wird dem Gemisch Tragantgummi beigemengt, wodurch die Sprödigkeit der erhaltenen Masse gemildert, während das Chromat das Erhärten des Gemisches beschleunigt. Die erhaltenen Stifte werden geschliffen, poliert und in einer Stanniolhülle verpackt. K.

Österreichisches Patent Nr. 45711. Alexander Médalia in Budapest. Verfahren zur Herstellung wasserdichter Anlegebänder. Entsprechend zugeschnittene Bänder werden zunächst in eine aus Eiweiß und Wasser bestehende Mischung getaucht und sodann in noch feuchtem Zustande mit einer Mischung von geschmolzenem Harz, Terpentin, Firnis, Bleiweiß und einer Mineralfarbe bestrichen, worauf nach dem Trocknen und folgenden Behandeln die Bänder mit Wasser die eine Seite derselben mit einer durch erhöhten Bleiweiß- und Mineralfarbenzusatz dickflüssigeren Harz-Terpentin-Firnismischung, die andere Seite mit einem klebfähigen Anstriche versehen wird. Die derart erzeugten Bänder werden mit ihren klebenden Seiten aufeinandergelegt zusammengerollt und im Wasser oder an einem feuchten Ort zum Gebrauch fertig aufbewahrt. Beim Gebrauch werden die entsprechend zugeschnittenen Bänder ohne Zugabe irgend einer anderen Substanz mit ihren klebbaren Seiten auf die Fugen oder auf den Kitt gelegt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 969131. Thomas Wilde in Bellingham. Ausbesserungsfleck. Dieser wird hergestellt, indem man eine Zinnfolie auf der einen Seite mit einer dünnen Schicht einer alkoholischen Schellacklösung versieht, worauf man sie trocknet und von neuem in dieser Weise überzieht. Sodann bringt man in gleicher Weise zwei Schichten Kautschuk (in Schwefelkohlenstoff) auf. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent Nr. 230941 vom 18. 1. 1908. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films, sowie künstlichen Roßhaares mittels hochprozentiger Zelluloselösungen. Aus Kupferchlorür für sich oder in Verbindung mit anderen Kupferverbindungen wie Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat, wässeriger Ammoniakflüssigkeit und Zellulose hergestellte Lösungen werden in üblicher Weise versponnen. In 900 g wässeriger Ammoniaklösung von 0,900 spez. Gew., worin 100 g Kupferchlorür aufgelöst wurden, werden z. B. 50 g lufttrockene Zellulose, z. B. gut gebleichte Baumwolle, bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Unter gutem Rühren erhält man sehr rasch eine vollkommen klare homogene Lösung von blauer Farbe, die auch unter dem Mikroskop keine ungelösten Fasern erkennen läßt. Die Lösung wird durch Gewebe aus Wolle oder durch genügend feine Drahtsiebe filtriert und unter geringem Druck durch Kapillaren oder schlitzartige Öffnungen in eine Fällflüssigkeit gepreßt und koaguliert. Als Fällflüssigkeit eignet sich sehr gut konzentrierte warme Kali- oder Natronlauge. Die Gebilde werden durch Waschen mit Säuren und Wasser von Kupferverbindungen befreit und schließlich unter Spannung getrocknet. Als Fällflüssigkeit können auch Säuren oder Lösungen von Salzen Verwendung finden, die Bildung der Fäden oder Films erfolgt dabei indessen nicht so rasch. Außerdem sind die auf diese Weise erhaltenen Gebilde von geringerer Festigkeit. K.

Vereinigte Staaten Amerika Patent 970584 vom 20. IX. 1910. J. Fh. [illegible], Engl. Herstellung von Fäden, Bändern und Films aus Cellulose. Die Erfindung bezieht sich auf die Fällung von Cellulose aus Viskoselösungen. In dem Fällbad werden organische Stoffe benutzt, die in wässriger Lösung Viskose koagulieren, aber nicht zersetzen. Es sind dies Glykose oder andere Zucker, Glycerin oder andere Alkohole oder Mischungen davon oder Fettsäuren wie Essigsäure. Daneben enthalten die Fällbäder die bisherigen Säuren, und Mineralsalze mit oder ohne dabei wie Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat. Die Fällbäder können z. B. enthalten: 10 Gewichtsteile Schwefelsäure und 30 Gewichtsteile Glukose in 100 Gewichtsteilen Fällbad, oder 9 Gewichtsteile Salzsäure und 10 Gewichtsteile Glycerin in 100 Gewichtsteilen Bad oder 8 Teile Schwefelsäure, [illegible] Teile Ammoniumsulfat und [illegible] Teile Glukose in 100 Teilen Bad, oder 4 Teile Schwefelsäure, 4 Teile Magnesiumsulfat und [illegible] Teile Glukose in 100 Teilen Bad. Die genannten Zusätze sollen geschmeidigere Produkte liefern. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b).

D. R. Patent Nr. 229130 vom 10. 1. 09. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Unter Verwendung von Acetylcellulose hergestellte Folien und Platten. Die Erfindung bezieht sich auf Folien und Platten, die unter Verwendung von Acetylcellulose hergestellt sind und besteht darin, daß eine Schicht aus reiner Acetylcellulose mit einer Schicht aus einer dehnbaren, biegsamen, nicht wasserlöslichen homogenen Masse vereinigt wird. Derartige Folien eignen sich besonders für elektrische Isolations- und photographische Zwecke, da sie die wertvollen Eigenschaften der reinen Acetylcellulosefolien, nämlich große elektrische Isolierfähigkeit, Härte der Oberfläche, hohes Isolationsvermögen, geringe Dehnbarkeit und relativ große Elastizität, ohne aber deren Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit besitzen. Die zweite Schicht dieser Folien kann je nach dem beab-

Digitized by Google

sichtigten Zwecke aus beliebigen geeigneten Stoffen, z. B. aus Nitrocellulose, Harzen, Asphalt, Gelatine, Kasein in Verbindung mit weichmachenden Zusätzen hergestellt werden.

D. R. Patent Nr. 230 380 vom 28. 4. 10. (Zusatz zum Patent Nr. 223 942 vom 11. September 1909.) Karl Wiedl in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung von Hochglanzgelatineperlen mit oder ohne Profilen. Gemäß dem im Patent 223 142 beschriebenen Verfahren werden zur Erzeugung des

Fig 1
Fig 2
d
h
i
f
g

Hochglanzes auf den Gelatineperlen Preßformen angewendet, die mit fein polierten Profilrillen ausgestattet sind. Versuche haben nun ergeben, daß man mit mehr oder minder gleichem Erfolg anstatt der Preßformen, Preßrollen oder Preßwalzen h, i, (Fig. 1 und 2) aus Metall, Glas, Porzellan oder anderem geeigneten Material anwenden kann, die mit entsprechenden Profilrillen ausgestattet sind. Die auf Nadeln f aufgereihten ausgestanzten Perlen d von zweckmäßig runder Grundform laufen demnach zwischen einem Walzenpaar von entsprechender Profilierung hindurch und erhalten dadurch das gewünschte Profil. K.

D. R.-Patent Nr. 229 906 vom 28. 1. 1908. (Zusatz zu Patent Nr. 225 239). [illegible] in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer [illegible]artigen Masse. Ein nicht sprödes und infolgedessen leicht bearbeitbares Produkt erhält man, wenn die durch Verarbeiten von Kasein, Stärke, Gelatine, Glyzerin, Paraffin und α-Naphtholsulfosäure erhältliche Masse den Dämpfen einer Lösung aussetzt, die neben essigsaurem Aluminium eine gewisse Menge Hexamethylentetramin enthält. Durch die sich dabei gleichzeitig entwickelnden Formaldehyd- und Ammoniakdämpfe wird ein tiefes Eindringen erreicht, so daß die Masse auch im Innern gehärtet wird, trotzdem aber eine allen praktischen Anforderungen genügende Elastizität behält. K.

Britisches Patent Nr. 9607/1910. Wladimir Plinatus in Paris. Herstellung plastischer Massen. Man behandelt Gelatine mit einem Aldehyd, der mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, oder einer solchen Aldehyd entwickelnden Substanz. Man kann zweckmäßig den Aldehyd mit Tannin oder auch Tanninaldehydkondensationsprodukt zu dem beregten Zwecke anwenden. h.

Britisches Patent Nr. 15 211/1910. Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung eines dem Naturkautschuk in seinen Eigenschaften ähnlichen [illegible]. Man erhitzt Erythren (Divinyl) in Gegenwart oder Abwesenheit von seine Polymerisation befördernden Mitteln. Z. B. werden 500 Teile Erythren in Benzol gelöst und die erhaltene Lösung wird 10 Stunden lang in einem Autoklaven auf 150° C erhitzt. Das Benzol und die entstandenen Nebenprodukte werden mit Dampf überdestilliert und es bleibt ein elastisches kautschukähnliches Produkt zurück. K.

Britisches Patent Nr. 17 282/1910. Edouard Bénédictus in Paris. Herstellung von unzerbrechlichem Glas. Zwischen je zwei Platten von Glas wird eine Schicht von Zelluloid oder ähnlichem Material (Viskose, Kasein, Gelatine) gebracht, deren Oberfläche vorher mit Hilfe eines Lösungsmittels (z. B. Azeton) erweicht worden ist, das im Vakuum ausgetrieben wird. K.

Britisches Patent Nr. 21 536/1909. A. [illegible] Lindenberg in Stockholm. Verfahren zur Herstellung elastischer Platten. Man mischt vegetabilische Fasern, z. B. Holzschliff, mit Farbstoffen und einem Bindemittel (trocknendes Oel u. dgl., eventuell Harz, Wachs od. dgl.) und gibt das getrocknete, oxydierte Gemisch in Formen und preßt es darin zuerst bei höherer und dann bei niederer Temperatur. d.

Britisches Patent Nr. 22 606/1909. Dr. Victor Scholz in Hamburg. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus [illegible] u. dgl. Das Rohmaterial wird mit Anilin, Phenol, ihren Alkylderivaten und Homologen, sowie Substitutionsprodukten, Amylacetat, Essigester oder Mischungen dieser Verbindungen behandelt. Dadurch werden die anderen Bestandteile gelöst, während der reine Kautschuk zurückbleibt. Letzterer schmilzt bei 115–150°, zeigt eine helle Färbung und bei guter Härte große Elastizität. Die in den Lösungsmitteln gelösten Anteile lassen sich durch Alkohol, Azeton oder dgl. fällen und geben ein dunkles, [illegible] unelastisches Material vom Schmelzpunkt 50–70° C. K.

Britisches Patent Nr. 23 821/1909. J. Theodore Townsend and K. [illegible] Townsend in [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer zur Reproduktion von Kunstwerken, Skulpturen u. dgl. geeigneten Masse. Man mischt in der hinreichenden Menge Wasser geschmolzene (trockene) Gelatine mit fein gepulvertem [illegible], Marmorstaub oder dgl. innig und führt die Mischung in Pulverform über. h.

Britisches Patent Nr. 26 984/1909. Jude William Allsop, Henry Richardson and William Douglas Lamb in Durham. Anstrich für feuchte Wände. Man mischt Baryt, Mennige, Bleiweiß, Leinöl, Terpentin und Farbstoffe. K.

Französisches Patent Nr. 414 876. George Metcalfe. Nichtentzündlicher Stoff für [illegible] Verbände. Man unterwirft eine mit Ton versetzte faserige Masse einer Erhitzung und Pressung und sodann der Erhärtung. d.

Französisches Patent Nr. 414 996. Julius [illegible]. Verfahren zur Herstellung [illegible] Mittel aus Zelluloselösungen und Kautschuk. Man fügt zu einer ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung nach und nach eine Lösung von Kautschuk in Benzin, da eine homogene Masse entsteht, die leicht erwärmt wird, sodaß das Benzin und das Ammoniak möglichst verdampft. Die Masse besteht aus einem innigen Gemisch von Kautschuk und Zellulosehydrat. Um sie [illegible] zu machen, wird sie mit Schwefelsäure, Sodalauge oder dgl. behandelt, ausgewaschen und endlich vulkanisiert. Man kann auch Nitro- oder Azetylzelluloselösungen verwenden. K.

Französisches Patent Nr. 415 412. Ferdinand [illegible] in Altdorf. Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Masse. Ein dem Kautschuk in seinen Eigenschaften sehr ähnliches Produkt erhält man durch Mischen von Leim oder Gelatine mit Glycerin oder Oelen und [illegible] (Chromsalz, Tannin, Formaldehyd usw.) und einer löslichen Aluminiumverbindung. K.

Französisches Patent Nr. 415 470. E. Hassard. Die Herstellung von Artikeln aus künstlichem Jet. Man preßt Zelluloidblätter in Formen mit geschliffenen Flächen, deren Höhlungen genau die Formen der herzustellenden Artikel aufweisen und preßt das geschmolzene Material mit Hilfe von Luft oder Gas gegen diese Flächen. K.

Französisches Patent Nr. 415 [illegible]. A. Eichengrün. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man mischt acetylierte Zellulose mit erheblichen Mengen pulveriger Stoffe und erweichenden Zusatzmitteln unter Erwärmen. Aus der so erhaltenen Masse lassen sich Platten oder Blätter pressen, die zur Fabrikation hohler Körper, Matrizen, Isolierkörper und dgl. Verwendung finden können. K.

Französisches Patent Nr. 415 281. François Paulet. Verfahren, dem Kautschuk und seinen Derivaten alle [illegible] einzuverleiben, die man wünscht. Man macht dem Kautschuk-Farbstoffgemisch Jod in Mengen von 1–200 Teilen Jod an, worauf man den Kautschuk vulkanisiert. h.

Französisches Patent Nr. 415 316. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines dem Kautschuk ähnlichen Stoffes. Man erhitzt Isopren mit oder ohne neutralen, alkalischen oder sauren Agenzien. Z. B. löst man 100 Teile Isopren in 200 Teilen Benzol und erhitzt die Lösung in einem Autoklaven 2 Tage lang auf 170°, worauf man destilliert. Es bleibt eine transparente Masse zurück, die ihre Transparenz beim Waschen mit Alkohol verliert und alsdann kautschukartig aussieht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 45 112. Rudolf [illegible] in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Schildpattimitation durch Pressen von zerkleinertem Horn oder Klauenabfall in der Wärme. Die Abfälle werden zerkleinert, fein pulverisiert und sodann in einer Pottaschenlauge entfettet und aufgelockert. Sodann wird die Masse gut ausgewaschen und 12 Stunden lang gebleicht. Hierauf kommt sie in einen Holländer und wird so ausgewaschen, daß weder Säure noch Alkali zurückbleibt. Nun wird das Material leicht gepreßt, getrocknet und gefärbt. Die Formstücke können auch erst als fertige Platten gefärbt werden. Hierauf wird die Masse in schwachem Ammoniakwasser gelaucht und dann bei 100 bis 150° stark (150–200 atm) gepreßt. h.

Oesterreichisches Patent Nr. 45 114. The Commercial Products Company Limited in London. Verfahren zur Herstellung einer elastischen Masse. Zunächst wird eine Flüssigkeit aus (150 g) Leim, (75 g) Phenol und ([illegible] g) entwässertem Glyzerin bei 70–80° und sodann eine weitere Flüssigkeit, z. B. aus (20 g) Schellack, (10 g) Dinitrocellulose und (2[illegible] g) Anilin hergestellt. Letztere wird mit (11 g) Formaldehyd erhitzt und mit (28 g) Anilin gemischt. Dann gibt man 30 g [illegible] der ersten zu soviel der zweiten Lösung, daß das Gemisch 48 g Anilin enthält. Sodann werden 80 g Glyzerinformaldehyd (mit 30 g Formaldehydgehalt) oder 30 g Paraform mit der Mischung verrührt, die homogen und dicht wird. Vor dem Erstarren formt man die Masse. d.

Oesterreichisches Patent Nr. 45 598. Königliche Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr. Verfahren, um [illegible] zu entfernen und zum Pressen in Formen geeignet zu machen. Die [illegible] Bernsteinstücke werden in Laugen und wässerigen Salzlösungen von verschiedenem spezifischem Gewicht mehrfach geschlemmt. Nach dem Waschen mit klarem Wasser und Trocknen wird das Material wie bei der Herstellung des Preßbernsteins zu Stücken von größeren Abmessungen gepreßt, die je nach Qualität des Rohmaterials und nach der angewandten Erwärmung und dem angewandten Druck eine homogen aussehende dunkelfarbige bis durchsichtige, gewölkte oder nicht gewölkte, gut polierfähige und biegsame Preßbernsteinmassen darstellen. K.

Digitized by Google

Technische Notizen.

Unverbrennbares Zelluloid. Auf der Hauptversammlung des Märkischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker in Berlin machte Herr Dr. A. Eichengrün eine vorläufige Mitteilung über die Herstellung von unverbrennbarem Zelluloid. Vortragender ging zunächst auf seine langjährigen Studien über Acetylcellulosen ein und bemerkte, daß es bis jetzt nicht gelungen sei, die chemische Konstitution der Acetylcellulosen aufzuklären oder durch systematische Untersuchungen über den Aufbau und Abbau der Acetate Einblick in die noch vollkommen unbekannte Natur des Zellulosemoleküls zu erhalten. Er habe bereits im Jahre 1901 bei Beginn seiner Arbeiten über dieses Gebiet festgestellt, daß die z. Z. allein bekannten, löslichen Acetylcellulosen nicht, wie allgemein angenommen, Triacetate, sondern Tetraacetate seien. Diese Ansicht sei später (speziell durch die Untersuchungen von Ost und seinen Schülern) bestätigt worden und erhielte derzeit in der Literatur die Bezeichnung Zellulosetriacetat ganz allgemein für Acetylcellulose. Hier sei jedoch ebenso unrichtig wie die frühere Auffassung derselben als Tetraacetat, denn es seien inzwischen noch eine ganze Reihe von Acetylcellulosen aufgefunden worden, welche dem Triacetat sehr nahe stünden, aber zweifellos kein Triacetat seien, sondern niedrigere Acetylierungsstufen, die zwischen dem Diacetat und dem Triacetat liegen, darstellten. Voraussichtlich handle es sich darum, daß bei der normalen Acetylierung in das sehr große Zellulosemolekül eine dem Triacetat entsprechende Anzahl Essigsäurereste eintritt, oder je nach der Arbeitsweise in durchaus verschiedenen Stellungen, oder aber daß durch Abspaltung einiger dieser Säurereste durch Wasseraufnahme oder durch innere Anhydridbildung Zwischenstufen entstanden. Nur hierdurch sei es zu erklären, daß eine große Reihe von Zelluloseacetaten existiere, welche weder bei der Verbrennung noch der Acetylbestimmung wesentliche Unterschiede vom Typus Triacetat ergeben, trotzdem aber sowohl in ihrer mechanischen Festigkeit (insbesondere Bruchfestigkeit), in ihrer Stabilität (allmähliche Abspaltung von Essigsäure) wie vor allem in ihren Löslichkeitsverhältnissen durchaus voneinander verschieden und leicht zu unterscheiden seien. Vortragender demonstrierte eine ganze Reihe von verschiedenen Zelluloseacetaten, die teils in Chloroform und in Aceton, teils in Essigäther, teils in Sprit, teils in Acetylentetrachlorid löslich, teils aber in den gleichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich waren, und bemerkte, daß eine bestimmte, in Aceton lösliche Acetylierungsstufe, über welche er bereits in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig gesprochen hat, der Cellit, sich als der zur Zeit technisch brauchbarste Artikel erwiesen hat. Während es relativ leicht gewesen wäre, aus Cellit dünne Filme von großer Festigkeit herzustellen, aus denen bekanntlich der unverbrennbare Kinematographenfilm hergestellt wird, sei es bis jetzt ebensowenig aus Cellit wie aus irgend einem andern Acetat gelungen, zelluloidartige Tafeln und Platten, ja überhaupt Folien herzustellen, deren Stärke wesentlich höher war als etwa ¹/₁₀ mm. Der Grund hierfür lag hauptsächlich in dem ungünstigen Verhalten der Acetatlösungen, da eine solche Lösung bei geringer Konzentration aber zur Bildung von syrupartigen oder pastenförmigen Massen neigte, die das Lösungsmittel [illegible] außerordentlich schwer abgeben und infolgedessen technisch sich als unbrauchbar erwiesen hätte. Der Acetylcellulose fehlte eben bis jetzt die Haupteigenschaft, welche die Fabrikation von Zelluloid aus Nitrozellulose so sehr erleichtert: das Gelatinierungsvermögen, die Möglichkeit der Herstellung von sogen. starren Lösungen, die eine mechanische Weiterverarbeitung zulassen.

Vortragender hat nun neuerdings einen Weg zur Herstellung von Acetylcellulosenlösungen gefunden, welche selbst in relativ geringer Konzentration mit Leichtigkeit gelatinieren und mit Hilfe deren es möglich ist, aus Acetylcellulose eine plastische Masse herzustellen, die sich ebenso wie Zelluloid in Form von Blöcken bringen und zu Stäben, Platten und Röhren schneiden resp. walzen läßt. Das vollkommen trockene Material unterscheidet sich dadurch in nichts von dem gewöhnlichen Zelluloid, es läßt sich wie dieses sägen, fräsen, pressen, formen und blasen. Es lassen sich alle Färbungen und Qualitäten herstellen, vom hellsten Transparent bis zum tiefsten Schwarz, wie sie beim Zelluloid bekannt sind. Vom Zelluloid unterscheidet sich das neue Material, Cellon genannt, in typischer Weise jedoch dadurch, daß es vollkommen unentzündlich ist und bei der Berührung mit einer offenen Flamme lediglich schmilzt. Vortragender bewies die Richtigkeit seiner Angaben durch Vorzeigen einer großen Anzahl von Cellonplatten in den verschiedensten Färbungen und Stärken, sowie durch ein reichliches Demonstrationsmaterial von Schildpattimitationen in Form von Kämmen, Spangen, Nadeln, Haarschmuck etc. und von geblasenen Gegenständen aller Art, insbesondere von Kinderspielzeug, Hohlkörpern, Puppenköpfen etc. Dieses Material stammt nicht etwa aus Laboratoriumsversuchen, sondern aus betriebsmäßig hergestellten Blöcken, da die fabrikatorischen Großversuche bereits erledigt [illegible] sind und zwei bekannte Zelluloidfabriken, die Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G. in Köln und die Société Industrielle du Celluloid in Paris die Fabrikation im großen bereits aufgenommen haben. Zum Schluß wies Vortragender noch darauf hin, daß die neue Lösungsmethode nicht nur zur Herstellung eines vollkommen zelluloidartigen Materials, sondern auch zur Herstellung von Lösungen und Lacken geführt hatte, durch welche der Hauptfehler der bisherigen Acetatlösungsmittel, der allzu hohe Preis und der für die Technik ungünstige, teils zu hohe, teils zu niedrige Siedepunkt beseitigt wäre. Auf diese Weise lassen sich relativ billige dünnflüssige Lacke in der Art des Zaponlacks und andererseits sehr viskose Lösungen für Lackierung oder Emaillierung von Leder, Stoffen, Holz, Metall, sowie auch Imprägnierungsflüssigkeiten für Papier, Gewebe, Kartons etc. herstellen. Die vielseitigen Anwendungsgebiete dieser Zelluloselösungen befinden sich noch im Ausarbeitungsstadium, während die Frage der Herstellung eines nicht brennbaren Zelluloids durch das Cellon nicht nur prinzipiell, sondern auch technisch als gelöst zu betrachten ist. Die französische Firma bringt das Cellon unter dem Namen Sicoid in den Handel.

Die Lichtechtheit der Körperfarben aus Teerfarbstoffen. (Von Dr. Paul Krais in Tübingen.) Gegen die Teerfarblacke herrscht nicht nur in Künstlerkreisen, sondern auch im Maler- und Tapeziergewerbe und beim verbrauchenden Publikum ein tiefgewurzeltes Mißtrauen, das infolge der Erfahrungen, die in den ersten zehn Jahren mit diesen Lacken gemacht wurden, vollständig berechtigt ist. Inzwischen hat aber die Teerfarbenindustrie eine große Zahl echter Farben in den Handel gebracht, so daß das, was einst den alten sogenannten Anilinfarben galt, heute nicht mehr für alle Teerfarben als geltend angesehen werden darf. Die Wurzeln dieses Mißtrauens werden sich aber nicht lockern, solange noch unechte Teerfarblacke im Handel sind. Für die verbrauchenden Gewerbe und für das kaufende Publikum, die ja nicht über alle diese Einzelheiten unterrichtet sind, und denen eine eingehendere Materialkenntnis durch den Gebrauch von allerhand [illegible] erschwert, ja unmöglich gemacht wird, ist es nicht möglich, sich ein Urteil zu bilden oder die vorgefaßte Meinung zu ändern, solange nicht von unabhängiger, nur für die Sache selbst, aber nicht für eine Spezialfirma interessierter Seite eine eingehende Prüfung vorgenommen wird, deren Resultate in allgemein verständlicher Weise der Oeffentlichkeit zugänglich gemacht werden. Wenn ich es unternehme, eine derartige Prüfung zu veranstalten, so bin ich mir der Schwierigkeiten, die es da gibt, wohl bewußt, aber auch sicher, daß eine solche Prüfung für viele Gewerbe von großem Interesse sein wird. Um möglichst einwandfreie Resultate zu erhalten, gehe ich von folgenden Leitsätzen aus: 1. Es soll auf die Lichtechtheit geprüft werden, sowohl im Freien, als im geschlossenen Raum. Um andere, chemische und physikalische Einflüsse nach Möglichkeit auszuschalten, soll als Mischmaterial (Verdünnungsmittel) nur Schwerspat bzw. Blanc fixe angewandt werden. Die Belichtungen werden in dem verhältnismäßig recht staub- und rußfreien, sonnigen und (weil im Flußtal befindlichen) doch ziemlich feuchten Tübingen veranstaltet. 2. Neben einer Reihe von Vergleichsfarben altbekannter Natur (Mineralfarben etc.) von bekannter Herkunft und Reinheit (von letzterer überzeuge ich mich durch chemische Prüfung) soll eine große Anzahl von Teerfarblacken geprüft werden, wie sie von der deutschen Teerfarbenfabrikation gegenwärtig als hervorragend lichtecht empfohlen und in den Handel gebracht werden. Alle diese Farben sollen in drei Tiefen: hell, mittel und dunkel zur Prüfung kommen und zwar als die Stuck- und Tapetenfarben sowohl mit Stärke- als mit Kaseinverbindung im einfachen Aufstrich auf [illegible] Papier, und als Ölfarben in reinen Leinölfarben auf vorher geöltem Tannenholz zweimal gestrichen, dann lackiert. Hierdurch bitte ich alle, die etwa noch besondere Wünsche haben, mich möglichst bald davon zu benachrichtigen, ich bin bereit, solchen Wünschen nach Möglichkeit gerecht zu werden, gedenke aber demnächst mit der Zubereitung des Versuchsmaterials zu beginnen.

Wirtschaftliche Rundschau

Zur Kautschukfrage. (Unter besonderer Berücksichtigung des deutschen Kautschukhandels und der Kautschukproduktion in den deutschen Kolonien.[1]) Seit zwei Menschenaltern ist der Weltverbrauch von Kautschuk im engen Zusammenhang mit der Entwicklung der elektrischen Industrie und vor allem dem Aufblühen der Fahrrad- und Automobilindustrie außerordentlich gestiegen. Während im Jahre 1830 erst 230 Tonnen Kautschuk nach Europa kamen, und im Jahre 1860 noch 400 Tonnen den gesamten Weltkonsum deckten, war der Weltverbrauch im Jahre 1908/09 (1. Juli bis 30. Juni) auf 70 026 Tonnen und die gesamte Weltproduktion auf 70 553 Tonnen angewachsen. Andererseits gibt es aber auch wohl kaum ein Naturprodukt, das jemals eine so stürmische Preissteigerung erfahren hat, wie gerade der Kautschuk; ein solch außerordentlicher Boom, wie ihn der Gummimarkt im Jahre 1910 durchgemacht hat, steht einzig in der Finanzgeschichte da. Bei der großen Bedeutung dieses wichtigen Rohmaterials dürfte eine kurze Behandlung der wichtigsten Kautschukfragen (Produktion, Handel, Preise usw.) wohl für verschiedene Zweige des Handels und der Industrie von einigem Interesse sein.

---

[1] Unsere Kolonialwirtschaft in ihrer Bedeutung für Industrie, Handel und Landwirtschaft. Herausgegeben vom Kolonial-Wirtschaftlichen Komitee. Berlin 1910, S. 24.

Digitized by Google

In Ostindien und Brasilien war Kautschuk schon in alter Zeit bekannt; in Europa, und zwar in Frankreich, fand er erst im 18. Jahrhundert Eingang. Der Kautschuk (Gummi elasticum) findet sich in Zentral- und Südamerika, in den beiden Indien, auf dem Indischen Archipel und in einem großen Teil Afrikas, jedoch im allgemeinen nicht über 30 Grad nördlicher und südlicher Breite hinaus. Man kennt zurzeit mehr als 50 Pflanzenarten, die zur Kautschukgewinnung benutzt werden; die wichtigsten gehören zu den Familien der Apocynaceen, Moraceen und Euphorbiaceen. Im Handel unterscheidet man: Parakautschuk (nach dem brasilianischen Ausfuhrhafen Para) von Hevea-Arten in Brasilien, Negroheads, Ceara Scraps von Manihot glaziovii in Brasilien, Castilloakautschuk von Castilloa elastica in Mexiko, Mittel- und Südamerika, [illegible] aus Guatemala und Venezuela, westindischen [illegible] und aus Yucatan, ostindischen Kautschuk von Ficus elastica und Urceola elastica aus Borneo, Rangoon, Singapore, Penang und Java und schließlich afrikanischen Kautschuk von Landolphia und [illegible] aus dem Kongostaat und [illegible] aus dem Kongogebiete und den deutschen und [illegible] Kolonien. Die wertvollsten Marken sind Para fine, Negroheads, [illegible] und Manaos-Scrappy aus Südamerika, Kultur-Ceylon-Para und [illegible] aus Ostindien und Afrika.

Die Verwendung des Kautschuks ist recht vielseitig. Er wird zu Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens sowie für Zwecke der Technik und der Wissenschaft verarbeitet, z. B. zu Schläuchen, Ballons, Stempeln, Radreifen, Teppichen, wasserdichten Geweben, Gummischuhen, chirurgischen Artikeln, Gummifäden, Treibriemen usw. Ferner liefert der Kautschuk das Rohmaterial für das als Isoliermittel weit verbreitete Ebonit, das 1852 von dem Amerikaner Goodyear zum ersten Male hergestellt wurde, und findet der Kautschuk in der Kabelfabrikation, besonders zur Herstellung der sogenannten Gummikabel, ausgedehnte Verwendung.

Auf die verschiedenen Gewinnungsmethoden kann hier nicht näher eingegangen werden, es sei nur erwähnt, daß das Naturprodukt ähnlich wie die Guttapercha aus dem gewonnenen Milchsaft der angezapften Bäume gewonnen wird. Der Plantagenkautschuk zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, daß die Gewinnung in rationeller Weise durch eine eigenartige Räucherung bewirkt wird, so daß der reine Saft aufgefangen in reinerer Beschaffenheit dem von wild wachsenden Gummibäumen gewonnenen Produkt vorzuziehen ist. Der sowohl im Amazonengebiet als auch in Afrika (besonders im Kongostaat) durch Niederschlagen der Bäume getriebene Raubbau hatte zur Folge, daß die Gummibäume in den leichter zugänglichen Urwaldgebieten immer mehr ausgerottet wurden und der Sammler gezwungen war, in die inneren, schwer zugänglichen Urwaldgebiete vorzudringen, wodurch natürlich die Kosten der Einsammlung des wilden Rohgummi immer höher wurden. Die Gesamtproduktion Brasiliens z. B., die bis zum Jahre 1909 auf 42000 t gestiegen war, hat sich im Jahre 1910 trotz des überaus hohen Preisstandes für Rohgummi nicht mehr steigern lassen, so daß heute allgemein die Ansicht vorherrscht, daß die Gummigewinnung in diesen Gegenden abnehmen wird. Auch in den Urwäldern Afrikas und Asiens dürfte der rücksichtslose Raubbau dazu führen, daß in vielen Gebieten nach einigen Jahren die natürlichen Bestände fast vernichtet sein werden, sodaß die Produktion des wilden Gummis immer mehr sinkt. Das Kolonialwirtschaftliche Komitee hebt in a. a. O. S. 2[1] hervor, daß z. B. Britisch-Indien, das vor einem Jahrzehnt noch rund 1 Million engl. Pfund (0,454 kg) Kautschuk ausführte, 1903/04 nur noch 204704 Pfund lieferte. Die Kautschukausfuhr der Goldküste betrug 1899 noch 5,4 Mill., 1903 dagegen nur noch 2,3 Mill. engl. Pfund. Der Export an Kautschuk aus Britisch-Zentralafrika sank von 6,5 Tonnen im Jahre 1901/02 auf 2 Tonnen im Jahre 1904. — Die natürliche Folge des Versiegens der natürlichen Bestände war eine schnelle dauernde Preissteigerung für Rohgummi.

Wichtig für die Güte des Rohkautschuks ist neben der wechselnden Reinheit in erster Linie der Harzgehalt, und zwar ist harzreiches Material qualitativ weniger wertvoll als harzarme Sorten; so hat z. B. bester Parakautschuk 1,5—4% Harzgehalt, während minderwertige Sorten bis zu 12% Harz enthalten. Beim Reinigen des Rohproduktes verliert der Kautschuk 5—50% seines ursprünglichen Gewichtes an Verunreinigungen. Dieser sogenannte „Waschverlust“ ist für die Frage eines vorteilhaften Einkaufes von größter Bedeutung. Wie schwierig das Geschäft des Einkaufs von Rohgummi ist, geht daraus hervor, daß der Käufer meistens nach den Handmustern, an denen er Qualität und Waschverlust abschätzen muß, seine Entscheidungen macht und ein Irrtum in der Schätzung leicht zu einem sehr unrentablen Geschäft führen kann. Nur der Parakautschuk bildet im allgemeinen eine Standardqualität von ungefähr gleichbleibender Beschaffenheit.

Der ausgewaschene Kautschuk wird getrocknet und alsdann zur [illegible] verarbeitet. Die richtige Mischung des Kautschuks mit mineralischen und organischen Bestandteilen macht den an sich technisch unverwendbaren reinen Kautschuk erst in technischer Beziehung brauchbar. Als mineralische Zusätze kommen vornehmlich Bleiglätte, Magnesia, Schwerspat, Talkum, Kreide, Farbstoffe und vor allen Dingen Schwefel in Betracht, während als organische Zusätze hauptsächlich der sogenannte Faktis und der regenerierte Gummi benutzt werden. Unter Faktis versteht man eine durch Kochen von Ölen mit Schwefel entstehende Masse von ausgeprägter Elastizität, die wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes als Zusatzmittel zu schwimmenden Mischungen beliebt ist. Als regenerierten Gummi bezeichnet man die Abfälle von bereits vulkanisiertem und wieder plastisch gemachtem Gummi. Der zu Isolationszwecken in der Elektrotechnik benutzte Kautschuk soll regenerierten Gummi nicht enthalten, da derselbe wegen der meistens ihm anhaftenden Verunreinigungen die Isolierfähigkeit ungünstig beeinflußt.

Der wichtigste Prozeß bei der Verarbeitung des Gummis ist die sogenannte Vulkanisierung durch Vermengung mit Schwefel, die in der Regel in Vulkanisierungskesseln bei einer Temperatur von 125 bis 145° vorgenommen wird und nach Apt[1]) in einer chemischen Umlagerung des Kautschukmoleküls besteht, deren Einzelheiten noch nicht völlig erforscht sind. Während das rohe Kautschukgemisch plastisch und nur lose, sehr wenig widerstandsfähig ist, gewinnt es durch die Vulkanisation [illegible] Elastizität und Festigkeit; kurz, es bekommt überhaupt erst durch diesen Prozeß diejenigen Eigenschaften, die man als charakteristisch für den Gummi ansieht. Die Güte des fertigen Produktes hängt von der [illegible] Masse dann ab, ob der Vulkanisierungsprozeß richtig vorgenommen ist, und die meisten Mängel der Qualität sind in der Tat häufig nicht auf eine schlechte Mischung, sondern auf die unrichtige Vulkanisierung zurückzuführen.

Wie bereits erwähnt, gibt erst die Mischung des Kautschuks mit bestimmten Substanzen ein Material, das technisch benutzbar ist. Hierauf ist es zurückzuführen, daß der an sich [illegible] Kohlenwasserstoffverbindungen gekennzeichnete Kautschuk durch ein Gemenge der verschiedenartigsten organischen und anorganischen Körper chemisch ein recht kompliziertes Körper ist, der der chemischen Analyse große Schwierigkeiten bietet. Im allgemeinen hilft man sich über diese Schwierigkeiten dadurch hinweg, daß man schon von vornherein die Zusammensetzung der Mischung angibt, daß die Feststellung der einzelnen Bestandteile leicht möglich ist. So ist z. B. neuerdings in die „Normalien für Leitungen des Verbandes Deutscher Elektrotechniker“ eine Ergänzung betreffend die Zusammensetzung der Gummimischung eingefügt worden, die folgenden Wortlaut hat: „Die Zusammensetzung der Gummihülle für Normalleitungen ist wie folgt gesetzt: 33,3% Kautschuk, welcher nicht mehr als 4% Harz enthalten soll, 66,7% Zusatzstoffe einschließlich Schwefel. Von organischen Füllstoffen ist nur der Zusatz von Zeresin (Paraffin-Kohlenwasserstoff) bis zu einer Höchstmenge von 3% gestattet. Das spezifische Gewicht der Aderisolation soll mindestens 1,5 betragen.“ Die Ursache zur Einführung der vorstehenden „Ergänzung“[2]) ist darin zu suchen, daß trotz der vorgeschriebenen Spannungsprüfung mit 2000 Volt schon seit längerer Zeit stark verschlechterte Leitungen als „normal“ auf den Markt kamen, daß die damit ausgeführten Starkstromanlagen gefährdet waren.

Trotz aller Fortschritte auf dem Gebiete der Gummichemie ist die moderne Analyse des vulkanisierten Kautschuks auch heute noch zu wenig geklärt und sicher, um als abgeschlossene Wissenschaft angesprochen werden zu können. Wir [illegible] ja, daß man in der obenangeführten Bestimmung gerade mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer einwandfreien chemischen Analyse organische Füllstoffe von der Mischung ausgeschlossen hat. Auch Faktis ist nicht zugelassen worden, weil ein Zusatz dieses Stoffes eine genaue chemische Analyse unmöglich gemacht haben würde. In der Regel wird bei den erwähnten Gummimischungen ein Mindestvolumen an Kautschuk vorgeschrieben, während man in der Wahl und der qualitativen Zusammensetzung des Füllmaterials dem Fabrikanten freie Hand läßt, da es ja in der zweckmäßigen Auswahl der Zusatzstoffe meistens auf die Geschicklichkeit und Erfahrung der Fabrik ankommt. Die mechanische Kautschukprüfung beschränkt sich im allgemeinen auf gewisse Normalversuche, besonders auf die Bestimmung der Festigkeit und Dehnung. Hieraus läßt sich besonders die Vollkommenheit der Vulkanisation erkennen, und ergeben sich bei Prüfungen sonstige wichtige Schlüsse bezüglich der Brauchbarkeit der Mischung für einen bestimmten Zweck. In der Arbeit von Hinrichsen und Memmler[3]) sind besonders die in den letzten Jahren im Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde ausgebildeten mechanischen, chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden dargestellt. Bei den von dem Materialprüfungsamt angestellten Versuchen gelang es u. a. durch optische Methoden analytische Feststellungen über die Natur der verwendeten Rohgummisorten zu machen. Hinrichsen und Kindscher beschreiben in einem 1910 in der Chemiker-Zeitung (S. 230) erschienenen Aufsatz „Ueber die Unterscheidung der Para- und Ceylonkautschuks von anderen Kautschuksorten“ ein Verfahren, wonach Heveasorten von anderen Sorten durch das Fehlen optischer Aktivität des Harzbestandteils unterschieden werden können. Wer von den Lesern sich speziell über „Kautschukbearbeitung“ unterrichten will, der sei auf die Arbeit von R. Ditmar[4]) hingewiesen, in der dieser einen guten

---

[1] Apt R., Der Kautschuk und seine Verarbeitung, in der Elektrotechnischen Zeitschrift Berlin, Heft 36/1909, S. 900 ff.

[2] Vgl. hierüber die Arbeit von Hinrichsen „Ueber die Kontrolle des Kautschukmaterials für isolierte Leitungen“ in der Chemiker-Zeitung 1910.

[3] Dr. F. W. Hinrichsen und K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung, Leipzig 1910.

[4] R. Ditmar, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze mit Einschluß der Chemie der genannten Stoffe, Leipzig 1909. — Im übrigen vergleiche die verschiedenen Beiträge von Hinrichsen und [illegible] über die Chemie des Kautschuks usw. in der Chemiker-Zeitung 1909.

itized by Google

Ueberblick über das weite Gebiet gibt, besonders über den Einfluß gewisser Zusätze, die Interpretation der Analysenwerte sowie über die chemischen und physikalischen Prüfungen.

Die **Gesamtproduktion und der Gesamtverbrauch der Welt** an Rohkautschuk stellt sich gemäß der bekannten Hechtschen Gummistatistiken folgendermaßen:

	Parasorten	Mittelsorten	Weltproduktion	Verbrauch	Vorräte
1903/04	30580	31179	61759	[illegible]	4396 t
1904/05	33100	35779	68879	65083	[illegible] t
1905/06	34710	33289	67999	62874	5352 t
1906/07	37610	36374	74123	68173	6444 t
1907/08	36610	[illegible]	[illegible]	62736	[illegible] t
1908/09	[illegible]	32517	[illegible]	71989	[illegible] t

Im Jahre 1909/10 war die gesamte Weltproduktion, wie bereits einleitend erwähnt, auf [illegible]343 Tonnen angewachsen, die einen **Gesamtwert** von 1400 Mill. Mk. besitzen. An der Steigerung des Weltkonsums hat auch **Deutschland** in erheblichem Maße teilgenommen. Die **deutsche Einfuhr** von Rohkautschuk betrug nach den Angaben von **Preyer**[1]:

1906	[illegible] t	im Werte von 1[illegible],4 Mill. Mk.
1907	15600 t	„ „ „ 109,0 „ „
1908	14711 t	„ „ „ 89,1 „ „

In den Jahren 1909/10 betrug die gesamte Einfuhr nach Deutschland 14980 Tonnen; die nachstehende Zusammenstellung gibt, entnommen den Angaben des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees (a. a. O. S. 26) die Quellen an, aus denen Deutschland seinen Rohgummi bezogen hat:

Brasilien		[illegible] (in 1000 Tonnen),
Kongostaat		1,1
Mexiko		1,1
Großbritannien Britisch-Indien Britisch-Afrika Britisch-Malakka	insges.	2,1
Deutsch-Ostafrika		0,4
Kamerun		1,1
Togo		0,1
Andere Herkunftsländer		[illegible]

Es kamen somit fast neun Zehntel des von Deutschland bezogenen Kautschuks aus fremden Wirtschaftsgebieten nach Deutschland — der Gesamtwert dieser Rohstoffe betrug 135 Mill. Mk. — rund 121 Mill. Mk. für Rohkautschuk an das Ausland abfließen mußten.

Die deutsche Ausfuhr von Rohkautschuk betrug nach Preyer (a. a. O. S. 785):

1906	5117 t	im Werte von 49,1 Mill. Mk.
1907	[illegible]763 t	„ „ „ 32,[illegible] „ „
1908	1128 t	„ „ „ 25,[illegible] „ „

Im Jahre 1909 betrug der Wert der ausgeführten Rohstoffe 31,[illegible] Mill. Mk., während der Gesamtwert der ausgeführten Gummiwaren (Rohstoffe, Fabrikate, Abfälle usw.) im Jahre 1909 auf 71,5 Mill. Mk. sich bezifferte. Als **Ausfuhrland** für Gummiwaren behauptet Deutschland unter allen Ländern der Erde den ersten Platz; der Wert des deutschen Exports beträgt heute etwa das Vierfache des amerikanischen und mehr als das Doppelte des britischen. Als Ausfuhrländer für Rohkautschuk kommen für Deutschland hauptsächlich in Betracht: Oesterreich-Ungarn, die Vereinigten Staaten, England und Frankreich. Als Abnehmer deutscher Fabrikate sind an erster Stelle England, Oesterreich-Ungarn, Schweiz, Dänemark und Frankreich zu nennen.

Der gesamte deutsche Kautschukhandel umfaßte im Jahre 1909 einen Gesamtumsatz von 355105 Dz. im Werte von 210 Mill. Mk.; der Wert der im Jahre 1908 produzierten Gummiwaren belief sich auf 220 Mill. Mk. — Recht bedeutsam für die Gummieinfuhr in Deutschland ist der **Hamburger Markt**, der von allen kontinentalen Häfen nach Liverpool an zweiter Stelle steht. Die Einfuhr Hamburgs betrug im Jahre 1909 162[illegible] Dz. im Werte von 110,02 Mill. Mk.

Der **Preis** für dieses wichtige Rohmaterial ist außerordentlich schwankend; einige Ausführungen über die **Gründe** der außergewöhnlichen Preissteigerungen des Jahres 1910 dürften von Interesse sein. Das Preisminimum für gewaschenen Parakautschuk betrug (im Jahre 1906) [illegible] Mk. 50 Pfg. pro kg, während der höchste Preis im Jahre 1910 auf 28 Mk. gestiegen war. Vom April 1910 ab ist ein allmählich immer stärker werdender Preisfall zu verzeichnen. Diese spekulativen Sprünge der Marktpreise sind wirtschaftlich von Schaden, da sie die Zufuhr und Beschaffung des Rohmaterials unregelmäßig gestalten und somit Unsicherheit in die Fabrikation bringen, da diese natürlich auch die Preise für die einzelnen Erzeugnisse sprunghaft erhöhen muß. Sehr richtig bemerkt hierzu die „Elektrotechnische Zeitschrift“ (Heft 18/1910): „Hohe Kautschukpreise sind für die Gummiindustrie nicht minder schädlich wie für den Konsum. Der Industrie ist es unmöglich, die Preise der Fabrikate der Basis des Rohstoffes anzupassen, und der Konsum geht häufig zurück, weil man, wo irgend möglich, den teuren Kautschuk durch billigere Materialien ersetzt. Auch liegt die weitere Gefahr vor, daß die Qualität durch die Wahl von minderwertigen Gummimischungen verschlechtert wird.“

Da die Einfuhr von Rohkautschuk im Jahre 1910 zugenommen und den Bedarf gedeckt hat, so dürften die wilden Preisschwankungen einen vorwiegend spekulativen Charakter tragen; es war Juli 1910 ein Vorrat von nahezu 7000 Tonnen vorhanden, so daß von einem Kautschukmangel nicht die Rede sein konnte. Ueber die Gründe der außergewöhnlichen Preissteigerung führt **Kienbrunner**[2] folgendes aus: „Bedingt wurde diese Preissteigerung einerseits durch das unverhältnismäßig schnelle Wachsen der Automobilindustrie (Gummireifen) und durch die allmähliche Erschöpfung der Vorräte an Rohgummi im Gebiete des Amazonenflusses, andererseits zweifellos auch durch die Manipulation der an der Gründung von Plantagen-Gesellschaften beteiligten Finanzkreise.“ Der Zusammenbruch dieser ungesunden Geschäfte dürfte jedoch m. E. einen wesentlichen Einfluß auf die Gummipreise wohl kaum ausüben, da dieser doch nur durch das Verhältnis zwischen Angebot und Nachfrage geregelt werden kann.

Zwei Faktoren könnten in absehbarer Zeit die Produktion beeinflussen: das ist die künstliche Herstellung des Kautschuks und der Plantagenanbau. Gerade die große Preissteigerung des Gummis war die Ursache, daß man in letzter Zeit wiederholt versucht hat, ein **künstliches Ersatzmittel** für Gummi zu schaffen; von den zahlreichen Gummi-Surrogaten der letzten Zeit hat sich aber bis heute keines bewährt. Größeres Interesse dürfte die im Frühjahr 1910 von Professor **Harries** in Kiel gemachte Erfindung der künstlichen Herstellung des Kautschuks auf synthetischem Wege beanspruchen; auch die **Elberfelder Farbenfabriken** haben zu gleicher Zeit eine ähnliche Erfindung gemacht. Als Grundstoff benutzen beide Verfahren das sogenannte **Isopren**, aus dem Professor **Harries** durch Erhitzen mit Essigsäure Kautschuk herstellte. Wenngleich somit theoretisch die Frage der künstlichen Herstellung des Kautschuks wohl gelöst ist, so dürfte sie vorläufig für die Praxis doch nur wenig Wert haben, da das Isopren heute noch recht teuer ist. Die genannten wissenschaftlich und technisch hochinteressanten Versuche können erst dann von wirtschaftlicher Bedeutung werden, wenn die synthetische Herstellung sich so billig ermöglichen läßt, daß dieses Surrogat hinsichtlich des Preises mindestens mit dem „Plantagenkautschuk“ konkurrieren kann. Hierbei ist zu bemerken, daß die Herstellungskosten von Plantagengummi verhältnismäßig gering sind; für 1 Pfd. Rohgummi belaufen sich die Kosten heute auf etwa [illegible] Mk. Nach Angabe[3] des Besitzers einer großen Plantage in Ceylon betragen heute die Herstellungskosten in Großbetrieben einschließlich Verzinsung der Anlage auf kaum 3 Mk. und werden sich zweifellos auf etwa 2 Mk. herabmindern lassen. — Im übrigen sei bemerkt, daß der künstliche Kautschuk bisher auch noch nicht bewiesen hat, ob er die gleichen guten Eigenschaften wie das Naturprodukt hat; besonders in elektrotechnischen Kreisen[4] scheint man diesem Produkte keinen großen Wert beizulegen. Immerhin ist es nicht zu verkennen, daß ein verheißungsvoller Anfang zur künstlichen Herstellung dieses wertvollen Stoffes gemacht und die fabrikmäßige und wirtschaftlich rentable Herstellung vielleicht nur noch eine Frage weniger Jahre ist, was für die Kautschukfrage von außerordentlicher Bedeutung sein würde.

Das Versiegen der vorhandenen Bestände führte weiterhin zur Erkenntnis der Notwendigkeit, die Kautschukproduktion auf eine sichere Grundlage zu stellen, und so ging man allmählich daran, den **Kautschuk plantagenmäßig** anzubauen. Die ersten Versuche wurden 1861 auf der Insel **Java** angestellt und größere Anlagen 1864 in **Westjava** eingerichtet. 1873 wurde die Kautschukkultur in **Assam** eingeführt. Seitdem hat die Plantagenkultur von Kautschuk erhebliche Fortschritte gemacht. Nach Angabe des „Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees“ (a. a. O. S. 27) waren im Jahre 1905 bereits 60000 ha mit Kautschuk angebaut, davon 1[illegible]900 ha in **Ceylon** und 15000 ha auf den **malaiischen Halbinseln**; diese Kulturen haben sich in neuester Zeit wesentlich vermehrt. Nach fachmännischer Schätzung (El. Zeitschrift, Heft 49/1910, Sp. 1236) beläuft sich die Zahl der im malaiischen Archipel vorhandenen Hevea-Pflanzungen im Jahre 1909 auf 377, die zusammen [illegible]31 Acres (zu 0,405 ha) Land umfaßten, von denen 106353 Acres angepflanzt waren. Die gesamte Kautschukernte betrug hier im Jahre 1909 2692 Tonnen gegen 112[illegible] Tonnen im Jahre 1908. Auch in **Ceylon** ist die Kautschukkultur so gewaltig fortgeschritten, daß die bebaute Fläche etwa 160000 Acres beträgt. Auf **Sumatra, Java, Celebes** und **Borneo** dehnen sich die Kautschukpflanzungen ebenfalls immer mehr aus, so daß in **Asien** zurzeit etwa 400000 Acres mit Hevea bepflanzt sein dürften.

Mit den Erträgnissen der **Gummiplantagen** muß um so mehr gerechnet werden, als der Plantagenkautschuk weißer und frei von Holz und Harzen und demgemäß vollwertiger als der wilde Kautschuk ist, der vielfach eine Menge unreiner Beimischungen enthält. Da die gepflanzten Bäume vor dem vierten Jahre nicht mit Vorteil angezapft werden können, sondern erst nach etwa 6 Jahren vollwertige Ernten geben, so wird die Zufuhr von Plantagengummi erst nach und nach eine Steigerung erfahren. Betrachtet man die Gesamtfläche und die Gesamtproduktionszahlen der Plantagen, so ergibt sich nach den Ermittelungen **Preyers** (a. a. O. S. 79[illegible]), die sich hier auf Spezialisten

---

[1] Dr. Cl. C. Preyer, Uebersicht über Gummi, in „Jahrbücher für Nationalökonomie und Statistik“, Bd. 38/1909, S. 777 ff.

[2] Dr. C. Kienbrunner, Die Gummi-Krise, in der „Elektrotechnischen Zeitschrift“, Heft 17/1910.

[3] Vergl. Elektrotechnische Zeitschrift, Heft 17/1910, Sp. 434.

[4] Vergl. ebenda Heft 28/1910, Sp. 721.

Digitized by Google

wie Soskin, Fehr-Olsson und Preuß stützt, für die in den Jahren 1907/08 angebaute Fläche und für die in den nächsten Jahren zu erwartende Ernte:

	Fläche		Jährliche Produktion in 1912—1915	
Ceylon	175 000	Acres	10 000	Tonnen
Malayen-Staaten	120 000	„	11 000	„
Holländisch-Indien	87 500	„	5 000	„
Assam, Siam und Birma	10 000	„	500	„
Cochinchina	27 500	„	2 500	„
Mexiko	95 000	„	5 500	„
Zentralamerika	10 000	„	500	„
Brasilien	5 000	„	250	„
Britisch-Westindien	2 500	„	250	„
Afrika (ausgenommen Deutsche Kolonien)	37 500	„	1 750	„
Deutsche Kolonien	29 000	„	1 000	„
Insgesamt	600 000	Acres	38 250	Tonnen

Berechnet man nun den Acre mit etwa 200 ertragsfähigen Bäumen bepflanzt, so bringen uns die auf den 600 000 Acres gepflanzten Bäume nach [illegible] Jahren (also 1915) rund [illegible] Tonnen Plantagengummi. Dieser Zugang würde also imstande sein, fast allein den heutigen Weltbedarf zu decken. Allerdings muß ja auch mit einer Zunahme des Verbrauchs gerechnet werden; setzt man einen jährlichen Zugang von 10% in Rechnung, so ergibt sich für 1915 ein Gesamtverbrauch von 127 800 Tonnen. Aber auch die Para-Kautschukproduktion wächst jährlich durchschnittlich um 3—4%, so daß wir 1915 mit [illegible] Tonnen Ertrag rechnen können. Rechnet man hierzu noch den Ertrag der Mittelsorten mit 60 000 und die bisherige Produktion der Mittelsorten mit 30 000 Tonnen, so können wir 1915 mit einer Gesamtproduktion von etwa 138 000 Tonnen rechnen, die also von der Konsumtion voll aufgenommen werden wird, so daß man den Gedanken an eine Überproduktion von der Hand weisen kann.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich im Hinblick auf unseren tropischen Kolonialbesitz auch für Deutschland die Notwendigkeit, auch in den Wettbewerb um die Erzeugung von Plantagenkautschuk einzutreten, um unsere Industrie in dem Bezuge des Rohmaterials möglichst unabhängig vom Auslande zu machen und die bedeutenden Geldmittel, die wir heute noch an das Ausland zahlen, der eigenen Volkswirtschaft zu erhalten. Die zunehmende Verwendung von Kautschuk, die wachsende Ausdehnung der deutschen Industrie und das nationalwirtschaftliche Interesse an dieser Frage haben das Bestreben der Deckung unseres Bedarfs an diesem Rohstoff durch Plantagenanbau in unseren Kolonien in den Vordergrund des Interesses gestellt, weshalb ein näheres Eingehen auf unsere kolonialen Kautschuk-Plantagenkulturen geboten erscheint.

Die Kautschukproduktion in unseren Kolonien (Kamerun, Togo, Ostafrika und Neu-Guinea) ist noch jüngeren Datums. Eine 1906 unter Führung des Botanikers Rud. Schlechter nach Kamerun entsandte Expedition hatte den Auftrag, die vorhandenen Kautschukbäume und die Gewinnung des Kautschuks zu studieren, verbesserte Methoden einzuführen und die noch nicht kultivierten Kautschuksorten der Großkultur zugänglich zu machen. Wiederholt von dem Kolonial-Wirtschaftl. Komitee ausgesetzte Preise für die größte und zweckmäßigste Anpflanzung von Kautschukpflanzen in den Gebieten D.-Ostafrikas und Togos hatten zur Folge, daß wir heute auch in diesen Kolonien aufblühende Kautschuk-Plantagen besitzen. Neuerdings sind auch auf Neu-Guinea zahlreiche Kautschukpflanzen in wilden Beständen festgestellt worden, deren Ausbeutung durch Eingeborene in Angriff genommen worden ist; also auch hier sind die klimatischen Vorbedingungen für eine Plantagenkultur gegeben. Nach Schätzung von Fachleuten wird die dortige Kautschukproduktion in einigen Jahren 50 000 kg ergeben. Die Neu-Guinea-Kompagnie steigerte ihre Ausfuhr im Jahre 1908/09 auf 3214 kg gegen 1063 kg im Jahre 1906/07, woraus das rasche Vorwärtsgehen der Kulturen ersichtlich ist.

Die Ausfuhr von Kautschuk aus den drei afrikanischen Schutzgebieten ist aus der nachstehenden Zusammenstellung*) ersichtlich:

	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909
	in Tonnen						
Ostafrika	339,4	244,2	335,0	318,5	306,[illegible]	441	474,3
Kamerun	617	949,2	1034,2	1121,[illegible]	[illegible]	1314,3	1 [illegible]7,6
Togo	96,4	105,2	116,2	134,4	143,9	147,9	145,8
Zusammen	1136,[illegible]	1298,4	1474,4	1[illegible],5	1963,4	1603,0	2139,7
	in 1000 M.						
Ostafrika	1494	2227	2257	2286	2039	1115	2 [illegible]68,6
Kamerun	2247	3425	4071	[illegible]	7441	[illegible]	7[illegible]
Togo	445	713	1002	1111	1445	[illegible]47	969,5
Zusammen	4441	4474	7330	4224	[illegible]	4[illegible]00	11 290,0

Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß die angeführten Mengen in der Hauptsache noch aus wilden Beständen stammen, die immer mehr ausgerottet werden, sodaß die plantagenmäßige Erzeugung des Kautschuks unbedingt erforderlich ist. Unter den 1908 und 1909 aus Ostafrika ausgeführten Mengen befanden sich 1908 87 t Plantagenkautschuk im Werte von 416 000 M., während 1909 schon 218,5 t Plantagenkautschuk für 1 116 700 M. ausgeführt werden konnten. Kautschuk steht in D.-Ostafrika als Exportprodukt dem Werte nach an zweiter Stelle. Die zahlreicheren Kulturen (hauptsächlich Manihotbäume) befinden sich in den Bezirken Tanga, Wilhelmstal, Pangani, Moshi, Morogoro und Lindi. Auch die Pflanzungen in Kamerun, wo neben Kickxiabäumen in letzter Zeit auch weite Flächen mit Hevea angepflanzt werden, versprechen gute Erfolge. Besonders die Versuchsanstalt in Victoria baut eifrig Hevea brasiliensis an, während andere Stationen, z. B. Buea, sich wegen der Höhenlage auf die Kultur der einheimischen Landolphien beschränken müssen. In Togo haben wir neben großen Mengen in den Gebirgsgegenden wildwachsender Kautschuklianen die verschiedensten Anpflanzungen an Kautschuksorten zu verzeichnen, deren Erträgnisse vorläufig aber noch gering sind. Nach der amtlichen Plantagenstatistik betrug die Fläche der im Jahre 1906 vorhandenen Kautschukpflanzungen in den deutschen Kolonien 17 911 ha, und zwar

	insgesamt ha	insgesamt Bäume	davon ertragsfähig ha	davon ertragsfähig Bäume
in Deutsch-Ostafrika	11 991	12 160 505	2149	924 424
„ Kamerun	2 992	7	18	14 699
„ Togo	168	119 672	42	17 98
„ Bismarck-Archipel	898	226 939	9	2 960
„ Kaiser Wilhelmsland	1 011	247 494	249	60 464
„ Ost-Karolinen	2	2 027	—	—
„ Samoa	848	411 928	3	47

Eine weitere Steigerung der Ausfuhr an Plantagenkautschuk dürfte in den nächsten Jahren zu erwarten sein, da nicht nur die jetzigen Bestände immer mehr ertragsfähig werden, sondern auch neue Gesellschaften in den Kolonien die Anlage von Kautschukkulturen in bereits erworbenen Ländereien in die Wege geleitet haben. Wir dürfen hoffen, daß Deutschland in absehbarer Zeit, ähnlich wie es heute in England, Frankreich und Belgien der Fall ist, seine Industrie durch seinen Plantagenkautschuk selbst wird versorgen können. Wir können dem Kolonial-Wirtschaftlichen Komitee nur zustimmen, wenn es in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung (S. 30) ausführt: „Der jetzt beschleunigte Ausbau der Verkehrswege, das wachsende Interesse an der wirtschaftlichen Entwicklung unserer Kolonien und die steigende Erkenntnis der Notwendigkeit, aus ihnen nutzenbringende Produktions- und Absatzgebiete zu machen, werden wesentlich zu einer gedeihlichen Entwicklung im nationalwirtschaftlichen Interesse beitragen.“

Der immer weiter fortschreitende plantagenmäßige Anbau des Kautschuks dürfte zweifellos zu einer Gesundung der Verhältnisse auf dem Kautschukmarkt führen. Wir sehen, wie hauptsächlich die englische Großindustrie sich gegen die unangenehmen Folgen sprunghafter Preissteigerung dadurch zu decken sucht, daß sie sich vielfach an der Gründung ertragsfähiger Plantagengesellschaften beteiligt. Diese Unternehmen sind hierdurch in der Lage, ihren Plantagenkautschuk zu niedrigen Preisen zu beziehen. Hierdurch dürften z. B. besonders die großen englischen Kabelfabriken ihren Konkurrenten auf dem europäischen Festlande einen gewissen Vorsprung abgewinnen können. Dr. Kindermann hebt im übrigen hervor (a. a. O. Sp. 438), daß selbst bei einer „Vertrustung“ der Plantagengesellschaften die Großindustrie durch ihre Beteiligung selbst bei hohen Gummipreisen durch die großen Dividenden des Trusts entschädigt würden. Er nimmt an, daß infolge der leichten Konzentration der Plantagen eine Trustbildung sehr leicht möglich sei, in etwa 4 bis 5 Jahren, wenn die infolge der großen Produktion von Plantagenkautschuk erwartete Preisermäßigung einsetzt, ein Trust erstehen wird, „die Preise auf einer die Selbstkosten um ein vielfaches übersteigenden Höhe zu erhalten“.

Zum Schluß seien noch einige Worte über Rentabilität gestattet. Wir haben heute in der deutschen Gummiindustrie etwa 36 Aktiengesellschaften mit einem Kapital von über 80 Millionen Mark, von denen etwa 24 Millionen Mark an deutschen Börsen (hauptsächlich Berlin) gehandelt werden. Während die ersten Kautschuk verarbeitenden Fabriken in Deutschland in den Jahren 1830—1850 entstanden, beträgt ihre Zahl heute etwa 100 mit rund 110 Mill. Mk. arbeitendem Kapital. Die Zahl der beschäftigten Arbeiter wurde 1908 auf 35 000 geschätzt. Für die gesamten notierten Kapitalien ergibt sich nach einer Berechnung der Gummizeitung (Oktober 1909) für die Dauer des Bestehens der A.-G. bei einer Durchschnittsdividende von 10% und einem Durchschnittskurse von etwa 150% eine Rente von [illegible]%. Die Lage der Gummiindustrie ist also hiernach gar nicht so außerordentlich glänzend. In den Kolonien sind zurzeit etwa 44 Millionen Mark investiert; die meisten kolonialen Kautschuk-Plantagen-Gesellschaften arbeiten mit erheblichem Verlust. — Weit größer ist die Zahl der englischen Gesellschaften (über 300 Oktober 1909), die sich mit dem plantagenmäßigen Anbau von Kautschuk befassen und im allgemeinen ziemlich hohe Dividenden zahlen. Andererseits ist aber auch hier infolge des Ansteigens der Preise in den Jahren 1909 und 1910 ein rechtes Gründungsfieber*) zu beobachten. Im Jahre 1909 wurden A.-G.

---

*) Unsere Kolonialwirtschaft usw. S. 29.

*) Eine merkwürdige Erscheinung ist hierbei, daß die englischen Gründer auch auf deutsches Gebiet hinübergreifen; so entstand z. B. in Deutsch-Ostafrika 1909 die [illegible] mit einem Kapital von 90 000 £. — Andererseits wurde 1910 in Brüssel

Digitized by Google

mit einem Kapital von über 500 Millionen Mark und in dem ersten Vierteljahr 1910 über 150 neue Gesellschaften mit etwa 200 Millionen Mark Kapital gegründet. Wir dürfen annehmen, daß die heutige Preislage einen heilsamen Einfluß auf die finanzielle Gesundung der bestehenden Plantagengesellschaften herbeiführen und dem außerordentlich schnellen Anwachsen der Zahl der Neugründungen Einhalt gebieten wird. H. Thom.

Geſetze und Verordnungen.

Am 1. April d. J. in Kraft tretende Aenderungen in der Statistik des Warenverkehrs mit dem Auslande.

Nach den Dienstvorschriften zum Gesetz betreffend die Statistik des Warenverkehrs mit dem Auslande vom 7. Februar 1906 sind die Werte der Waren des auswärtigen Handels alljährlich durch das Kaiserliche Statistische Amt festzustellen, indem Einheitspreise für die einzelnen Warengattungen ermittelt werden. Zum Zwecke dieser Preisermittelung 1) soll das Kaiserliche Statistische Amt sich mit Handelskammern, kaufmännischen und industriellen Vereinen, Kaufleuten, Industriellen usw. in Verbindung setzen, um über die Preisgestaltung der Waren Nachrichten einzuziehen; 2) ist das Kaiserliche Statistische Amt verpflichtet, jährlich Sachverständige der Landwirtschaft, der verschiedenen Zweige des Handels, der Industrie und der Wissenschaft einzuberufen, die als handelsstatistischer Beirat für die Ermittelung der Handelswerte zusammentreten; 3) ist das Kaiserliche Statistische Amt befugt, sich von den Anmeldestellen für einzelne Warennummern, deren Preisermittelung ohne Kenntnis der Versendungsorte oder der besonderen Art der Ware zu große Schwierigkeiten bietet, die Anmeldescheine einsenden zu lassen. — Außerdem ist das Kaiserliche Statistische Amt ermächtigt, alle für die Bearbeitung der Handelsstatistik zweckdienlichen Auskünfte von den Anmeldestellen, Versendern und Empfängern einzuholen.

Es ist nicht in Abrede zu stellen, daß die Art und Weise der Ermittelung unserer Handelswerte für unser ganzes Wirtschaftsleben von großer Bedeutung ist. Die in Frage kommenden amtlichen Stellen haben denn stets dahin gestrebt, das bei uns eingeführte Verfahren der Wertermittelung weiter auszubauen. Einen großen Fortschritt brachte in dieser Beziehung schon der am 1. März 1906 in Kraft getretene deutsche Zolltarif vom 25. Dezember 1902 mit sich, der infolge seiner größeren Spezialisierung der Waren im Zusammenhange mit dem neuen statistischen Waren-Verzeichnisse eine zuverlässigere Schätzung der Warenwerte erhoffen ließ, als dies früher der Fall gewesen war. Eine nicht unwesentliche Verbesserung wurde auch dadurch herbeigeführt, daß für bestimmte statistische Nummern die Angabe der handelsüblichen Benennung der in Frage kommenden einzelnen Waren vorgeschrieben wurde. Neben diesen Bestrebungen auf eine möglichste Vervollkommnung des bei uns bestehenden Wertschätzungssystems wurden schon immer Stimmen laut, die darauf hinarbeiteten, die Schätzung durch Sachverständige, die nur unvollkommene Resultate zu liefern imstande wäre, durch die Einführung der Wertdeklaration in der Einfuhr und der Ausfuhr zu ersetzen.

Zuständig für eine diesbezügliche Anordnung ist nach Paragraph 1 des Gesetzes, betreffend die Statistik des Warenverkehrs mit dem Auslande vom 7. Februar 1906 allein der Bundesrat. „Der Bundesrat kann für bestimmte Waren vorschreiben, daß auch deren Wert anzumelden ist." Durch einen Bundesratsbeschluß vom 1. April 1906 wurde infolgedessen vom 1. Mai 1906 ab die Wertanmeldung für einen kleinen Teil der Einfuhr und den größten Teil der Ausfuhr angeordnet. Zur Zeit ist demgemäß, wie aus dem Statistischen Jahrbuche für das Deutsche Reich hervorgeht, bei der Ausfuhr für 1336 Nummern ([illegible] Prozent sämtlicher Nummern), bei der Einfuhr für 32 Nummern (1,6 Prozent sämtlicher Nummern) der Wert anzumelden.

Wenn auch ohne weiteres zugegeben werden muß, daß die Einführung eines Deklarationszwanges für die Werte der zur Einfuhr und Ausfuhr gelangten Erzeugnisse weit zutreffendere Resultate zu liefern imstande ist, als dies bei dem Schätzungsverfahren der Fall sein kann, so sind doch auf der anderen Seite auch eine ganze Reihe von Bedenken zu berücksichtigen, die von weiten Kreisen des Handels und der Industrie gegen die Verpflichtung zur Wertangabe geltend gemacht worden sind.

Die maßgebenden Kreise scheinen aber durch die Erfahrungen, die mit der ausgedehnten Wertdeklaration seit dem 1. Mai 1909 gemacht werden konnten, zu dem Resultat gekommen zu sein, daß nunmehr der Zeitpunkt gekommen sei, auf der bereits beschrittenen Bahn einen Schritt weiter zu gehen. Wie der Bundesrat soeben beschlossen hat, sind vom 1. April d. Js. ab für die gesamte Warenausfuhr ohne jede Ausnahme die Werte anzumelden.

Da die Schwierigkeiten, die einer richtigen Anmeldung der Warenwerte entgegenstehen, bei der Einfuhr bedeutend größer sind als bei der Ausfuhr, ist die Wertangabe bei der Einfuhr vom 1. April d. Js. ab nur auf einige wenige statistische Nummern ausgedehnt worden, die aber für uns nicht in Betracht kommen. In der Einfuhr sind die für uns in Frage kommenden Erzeugnisse auch gegenwärtig nicht nach den Werten anzumelden. — Die Verpflichtung zur Wertanmeldung erstreckt sich nicht auf die im Veredelungsverkehre für ausländische Rechnung ein- und wieder ausgeführten Waren.

Bei einer ganzen Reihe von statistischen Nummern war bisher neben dem Gewicht sowohl in der Einfuhr als auch in der Ausfuhr auch noch die handelsübliche Benennung anzugeben. Abgesehen von anderen Gründen hatte diese Anordnung auch den Zweck, dem handelsstatistischen Beirat Unterlagen zu verschaffen, die geeignet waren, eine zuverlässigere Schätzung der Warenwerte herbeizuführen. Infolge der Ausdehnung der Wertanmeldung auf die gesamte Warenausfuhr konnte die Zahl der auch nach der handelsüblichen Benennung zu deklarierenden statistischen Nummern in Zukunft bedeutend verringert werden. Für uns sind weder in der Einfuhr noch in der Ausfuhr statistische Nummern vorhanden, bei denen vom 1. April d. J. ab die handelsübliche Benennung anzugeben wäre.

Neu treten vom 1. April d. J. ab noch die folgenden Bestimmungen in Kraft:

1) Bisher war nach Paragraph 26 der Ausführungsbestimmungen zum Gesetze, betreffend die Statistik des Warenverkehrs mit dem Auslande vom 7. Februar 1906 nur vorgeschrieben, daß bei der Ausfuhr die Zollinhaltserklärungen von Paketen mit Wertangabe von grüner Farbe sein sollten. Diese Zollinhaltserklärungen von grüner Farbe konnten aber auch bei Paketen ohne Wertangabe abgegeben werden. Vom 1. April d. J. ab sind nur noch Zollinhaltserklärungen von grüner Farbe zulässig.

2) Im Paragraph 45 der Ausführungsbestimmungen ist folgender Zusatz als Ziffer 7 eingeschaltet worden: Das Kaiserliche Statistische Amt kann in besonderen Fällen auf Antrag gestatten, daß von der Angabe des Wertes in den Ausfuhranmeldescheinen oder von der Beifügung von Wertangaben in verschlossenen Briefumschlägen abgesehen wird, wenn der Versender sich verpflichtet, ihm den Wert entweder für die einzelne Sendung oder in bestimmten Zeitabschnitten für eine Mehrheit von Sendungen gleicher Art unmittelbar anzugeben. In diesen Fällen hat der Versender am Kopfe des Ausfuhranmeldescheines den Vermerk „Wertanmeldung beim Kaiserlichen Statistischen Amte" einzutragen.

Die Beifügung von Wertangaben in verschlossenen Briefumschlägen ist nach Paragraph 26 der Ausführungsbestimmungen schon jetzt zulässig. Es lautet an der genannten Stelle wie folgt:

Der Versender ist berechtigt, bei der Versendung von Waren nach dem Auslande Angaben, die er zur Wahrung geschäftlicher Beziehungen geheim halten will, dem Ausfuhranmeldeschein in verschlossenem, an die Anmeldestelle, über die die Waren ausgehen sollen, gerichteten Briefumschlage beizufügen. Derartige Briefumschläge müssen mit dem Anmeldescheine fest verbunden sein. In den Ausfuhranmeldescheinen selbst ist in diesem Falle auf den beigefügten Briefumschlag hinzuweisen.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß die Ausdehnung der Wertanmeldung auch auf die ganze Einfuhr nur eine Frage der Zeit sein dürfte.

Grundsätze für die gewerbepolizeiliche Ueberwachung der Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren und der dazu gehörigen Lagerräume in Preußen.*)

A. Bestimmungen für Anlagen, in deren Betriebe [illegible] drei oder mehr Gehilfen und Lehrlinge beschäftigt oder mehr als 50 kg Zelluloid gleichzeitig bearbeitet oder einschließlich des Rohmaterials, der Fertigprodukte und der Abfälle aufbewahrt werden. 1. Lage und Bauart der Räume. 1. In neuen Betriebsstätten dürfen die Räume, in denen Zelluloid bearbeitet oder gelagert wird, nicht unter bewohnten oder zum dauernden Aufenthalte von Menschen bestimmten Räumen eingerichtet werden. Bei Veränderungen bestehender Betriebsstätten sind solche Räume aus tiefer liegenden Geschossen zu verlegen. Die Verwendung mehrerer Geschosse für eine und dieselbe Anlage ist nur zulässig, wenn darüber keine sonstigen zum dauernden Aufenthalte von Menschen bestimmten Räume vorhanden sind, und jedes der zum Betriebe benutzten Geschosse wenigstens einen mit den anderen Geschossen nicht in Verbindung stehenden gesicherten Rückzugsweg besitzt. Als solcher Rückzugsweg gilt auch eine im Freien an den Geschossen vorbeiführende Nottreppe. Jeder Betriebsraum muß mit zwei nach verschiedenen Seiten gelegenen Ausgängen versehen sein, von denen aus man zu je einer feuersicheren Treppe in einem massiven und unverbrennlich abgeschlossenen Treppenhause gelangen kann. Andere neben und über den Betriebsstätten liegende Räume müssen wenigstens mit einem Rückzugswege, der bei einem Brande in den Betriebsstätten nicht gefährdet werden kann, versehen sein. 2. Die Räume müssen durch massive, bei bestehenden Gebäuden wenigstens durch feuerfeste**) Wände nach allen Seiten hin abgeschlossen sein,

---

unter der Firma Société Asia Caoutchouc pour l'Allemagne mit 2 Millionen Frcs Aktienkapital eine Gesellschaft gegründet, die sich mit der Herstellung und dem Handel von Kautschuk insbesondere in Deutschland und seinen Kolonien, befassen soll.

*) Ministerial-Erlaß vom 7. Mai 1910.

**) Als feuerfeste Konstruktionen gelten zurzeit außer den massiven: a) Decken aus unverbrennlichen Baustoffen, z. B. Koenensche Voutenplatten, Kleinesche Decken und ähnliche Konstruktionen; b) Wände aus Beton mit und ohne Eiseneinlagen, gleichdicke unmittelbare Eisenfachwerkwände, Wände aus gebrannten Steinen mit Eiseneinlage und dergleichen Konstruktionen; c) Treppen aus Beton mit und ohne Eiseneinlage aus Kunststein mit Eiseneinlage und der-

Digitized by Google

die Decke braucht nur feuersicher*) zu sein. In den Wänden sind nur rauch- und feuersichere Türen zulässig. Bei bestehenden Türen genügt es, wenn sie beiderseits mit Blech beschlagen sind. Die Türen müssen nach außen aufschlagen und selbsttätig schließen. 3. Die Lagerräume der Anlagen, in denen Zelluloid verarbeitet wird (II 3), müssen, wenn sie insgesamt mehr als 50 kg an Rohzelluloid, fertigen Waren und Abfällen enthalten, nach Lage und Beschaffenheit den besonderen Grundsätzen für Zelluloidlager (vgl. 4) entsprechen. Lagerräume, die geringere Mengen enthalten, müssen von den Betriebsstätten durch feuersichere Wände und feuersichere selbstschließende Türen getrennt sein und dürfen keine Heizung und keine andere als Tages- oder elektrische Beleuchtung besitzen und nicht tiefer als die Betriebsstätte (Nr. 1) und nicht in unmittelbarer Nähe eines Ausganges liegen. Ihre Tür muß mit der großen Aufschrift „Zelluloidlager" versehen sein. — II. Innere Einrichtung der Räume. 1. Lüftung. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 15 cbm Luftraum bieten und mit reichlicher natürlicher Lüftung versehen sein. Sie müssen daher Fenster haben, die große Scheiben aus dünnem Glas (ohne Drahteinlage) besitzen, möglichst bis zur Decke reichen und in ihrem oberen Teil durch eine vom Fußboden aus stellbare Lüftungsklappe geöffnet werden können. Die Größe der gesamten Fensterfläche muß mindestens 15% der Bodenfläche und 40% der Fensterwand betragen. Dämpfe von Essigsäure, Aceton usw. sind wirksam abzuführen; nach Bedarf ist mechanische Ventilation einzurichten. Alle Lager- und Vorratsräume müssen gelüftet werden können. Die Treppenhäuser sind möglichst mit Luftfenstern, immer aber im höchsten Punkte mit einer von unten zu öffnenden Luftklappe zu versehen, deren Öffnung mindestens ½ qm groß ist und mindestens 4% der Bodenfläche des Treppenhauses beträgt. 2. Heizung. Die Arbeitsräume sind nur durch Dampf oder Warmwasser zu heizen. Die Verwendung von eisernen Öfen und Ofen ist untersagt. Kachelöfen müssen von außen geheizt werden. Alle Heizkörper müssen eine glatte Oberfläche oder einen glatten Mantel besitzen und so gestaltet und angeordnet sein, daß Zelluloidwaren nicht mit ihnen in Berührung kommen und nicht auf ihnen gelagert werden können, und daß jede Reinigung leicht und sicher vorgenommen werden kann. Die Heiz- und Dampfrohre sind so zu verlegen, daß sie mindestens 30 cm vom Fußboden entfernt bleiben. Zum Kochen und zum Erhitzen von Pressen ist bei Neueinrichtungen womöglich nur Dampf, heißes Wasser oder Elektrizität zu verwenden. Bei Gaskochern und Gaspressen sind die Flammen vor der Berührung mit Zelluloid zu sichern. 3. Beleuchtung. Zur Beleuchtung der Arbeitsräume sind bei Neueinrichtungen nur elektrische Glühlampen mit starker Schutzglocke zu verwenden, deren Hauptausschalter außerhalb der Arbeitsräume anzuordnen sind. Bei bestehenden Anlagen werden, wo Elektrizität nicht zur Verfügung steht, Gasglühlichtlampen zugelassen, wenn sie mindestens 1 m von der Arbeitsstelle entfernt fest und sicher angebracht und mit einem Schutzteller gegen aufliegende Späne, herabfallende Glasstücke und dergleichen sowie mit einem Glaszylinder versehen sind. Offene Gasflammen und Petroleumlampen sind verboten. 4. Elektrische Anlagen. Für elektrische Einrichtungen sind die vom Verbande deutscher Elektrotechniker aufgestellten Vorschriften für die Errichtung elektrischer Starkstromanlagen maßgebend. Die Sicherungen der elektrischen Leitung sind mit einem eisernen Kasten zu umgeben, der beim Schmelzen der Sicherungsmasse diese auffängt. 5. Löscheinrichtungen. Auf je 50 qm Bodenfläche muß ein Zapfhahn der Wasserleitung von mindestens 20 mm Durchmesser mit angeschraubtem Gummi- oder Hanfschlauch und an jeder Arbeitsstelle muß ein mit Wasser gefüllter Löscheimer vorhanden sein. Einige mit Wasser gefüllte Löscheimer müssen sich auch in unmittelbarer Nähe der Ausgänge befinden. Für größere Anlagen empfehlen sich außerdem noch selbsttätige Brause- und Sprinklereinrichtungen. — III. Betriebsvorschriften. 1. Feuer und Licht. In Betriebsstätten und Lagerräumen darf kein freies Feuer oder Licht benutzt und nicht geraucht werden; auch das Mitführen von Zündhölzern ist den dort verkehrenden Personen verboten. Für das Anzünden von Lampen dürfen nur elektrische Anzünder oder Platinzündstoffe benutzt werden. Diese oder sinngemäße Vorschriften sind auf beiden Seiten aller Türen anzubringen. 2. Verkehrswege. Im Innern aller Betriebsräume sind behufs rascher Räumung Gänge — in der Regel nicht unter 1,20 m breit — von Gegenständen jeder Art dauernd frei zu lassen; die Gänge müssen tunlichst in gerader Richtung auf die für die Entleerung in Betracht kommenden Türen führen. 3. Aufbewahrung von Material und Abfällen. Rohmaterial darf nur in der Menge eines Tagesbedarfs und fertige Waren dürfen nur in der Menge der Tagesproduktion in den Betriebsstätten vorhanden sein. Größere Mengen müssen in besonderen Lagerräumen (I 3) aufbewahrt werden. Kleine Abfälle (Drehspäne, Sägemehl usw.), die an Maschinen oder bei der Handarbeit entstehen, sind möglichst in Blechbehältern mit Wasser aufzufangen. Diese müssen, wenn sie nicht benutzt werden, oder im Falle der Gefahr durch Blechdeckel verschlossen und täglich zweimal in feuersichere Sammelbehälter, die im Lagerraum stehen, entleert werden. Sonstige Abfälle sind möglichst bald nach ihrer Abkühlung, und zwar täglich mindestens zweimal zu sammeln und in den erwähnten Sammelbehältern unterzubringen. Der gesammelte Inhalt der Sammelbehälter muß sich stets im Wasser befinden und mindestens einmal wöchentlich aus dem Lagerraum entfernt werden; er darf nie mehr als 200 kg betragen. Benzin, Aceton, Petroleum, Spiritus, Lack und ähnliche feuergefährliche Stoffe sind nach den derzeitigen besonderen Polizeiverordnungen aufzubewahren; sie müssen sich, sobald ihre Menge 5 l übersteigt, stets in dicht verschlossenen Blechgefäßen befinden. 4. Die Betriebsräume müssen täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden. 5. In jedem Betriebsraume muß während des Betriebs eine Person anwesend sein, die mit der Anwendung der Löschmittel vertraut und über die Gefahren des Zelluloids unterrichtet ist. Alle anderen Arbeiter sind durch Anschlag anzuweisen, den Arbeitsraum beim Entstehen eines Brandes wegen der Giftigkeit der Verbrennungsgase sofort zu verlassen, wenn die Benutzung von Wasser nicht das sofortige Löschen zur Folge hat. Ihre Kleidungsstücke, die bei der schnellen Rettung etwa verloren gehen könnten, sind vom Unternehmer gegen Feuerschaden zu versichern; daß dies geschehen ist, ist in dem Anschlag hervorzuheben. 6. Gewerbetreibende, die Heimarbeiter beschäftigen, haben diese bei der Uebertragung der Arbeit über deren Gefahren schriftlich zu unterrichten.

B. Bestimmungen für Anlagen, in deren Betriebsräumen weniger als 5 Arbeiter und Arbeiterinnen beschäftigt und weniger als 50 kg Zelluloid gleichzeitig verarbeitet oder (einschließlich des Rohmaterials, der Fertigprodukte und der Abfälle) aufbewahrt werden, und für die Werkstätten der Heimarbeiter, in denen insgesamt mindestens 5 kg Zelluloid aufbewahrt werden. — I. Lage und Bauart der Räume. Die Nr. 1, 2 der Bestimmungen unter A I sind hier maßgebend. Im allgemeinen sind für jede Werkstatt zwei Ausgänge zu fordern, schon wegen der von anderen darunter liegenden Betrieben etwa drohenden Gefahr. Die Verarbeitung des Zelluloids darf nicht in Räumen erfolgen, die zum Wohnen, Schlafen oder Kochen benutzt werden oder sich unter Räumen befinden, die zum dauernden Aufenthalte von Menschen dienen. II. Innere Einrichtung der Räume. 1. Lüftung. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 15 cbm Luftraum bieten und mindestens mit reichlicher natürlicher Lüftung versehen sein. 2. Heizung, Beleuchtung und elektrische Anlagen. Die Vorschriften unter A II 2, 3 und 4 sind, soweit sie möglich und nötig, durchzuführen. 3. Löschmittel. Löschmittel für die Bekämpfung eines entstehenden Brandes sind zur Hand zu halten, und zwar mindestens ein Wassereimer an jeder Arbeitsstelle. III. Betriebsvorschriften. 1. Feuer und Licht. In Betriebsstätten und Lagerräumen darf kein freies Feuer oder Licht benutzt und nicht geraucht werden; auch das Mitführen von Zündhölzern ist den dort verkehrenden Personen verboten. Für das Anzünden von Lampen dürfen nur elektrische Anzünder oder Platin-Zündstoffe benutzt werden. Diese oder sinngemäße Vorschriften sind auf beiden Seiten aller Türen anzubringen. 2. Vorräte an feuergefährlichen Stoffen, insbesondere an Rohzelluloid und Zelluloidabfällen, müssen mindestens in feuersicheren Behältern — und zwar die kleinen Abfälle (Drehspäne, Sägemehl usw.) in Wasser — aufbewahrt werden.

C. Für andere Anlagen, die nur kleine Mengen Zelluloid enthalten und aufbewahren, d. h. als Rohmaterial, halbfertige Produkte und Abfälle nicht mehr als 5 kg Zelluloid enthalten dürfen. — Die Unternehmer dieser Anlagen sollen angewiesen werden, die Vorschriften über Feuer und Licht (B III 1) innezuhalten. Sie sollen aber die Verarbeitung des Zelluloids möglichst von der übrigen Fabrikation trennen.

II. Ueberwachung der unter A bis C fallenden Anlagen. — Die Ortspolizeibehörden haben von jeder Neuanlage, in der Zelluloid gelagert oder verarbeitet wird, dem Gewerbeinspektor Mitteilung zu machen.

Grundsätze für die an Zelluloidlager (für Rohstoffe, fertige Waren und Abfälle) zu stellenden Anforderungen in Preußen.[1]

A. Bestimmungen für die Lager [illegible] 2000 kg

---

gleichen Konstruktionen. Treppen aus Hausteinen gelten nicht als feuerfest. Decken, Wände und Treppen mit nicht glutsicher umhüllten Eisenteilen gelten nicht als feuerfest. Zur glutsicheren Ummantelung von Eisenkonstruktionen sind schlechte Wärmeleiter zu verwenden, die geeignet sind, die Uebertragung hoher Wärmegrade auf die Eisenteile zu verhindern.

*) Als feuersicher gelten zurzeit außer den feuerfesten folgende Konstruktionen: a) Decken, die zwar aus unverbrennlichen Baustoffen bestehen oder nicht glutsicher umhüllte Eisenteile aufweisen, ferner ausgestakte, mit unverbrennlichen Baustoffen ausgefüllte und unterhalb durchweg mit Kalk- und Zementmörtel geputzte oder mit einer gleich wirksamen Bekleidung versehene Holzbalkendecken. b) Wände aus Gips-, Kunststein- oder dergleichen Platten, ferner beiderseits verputzte Bretterwände oder ausgemauerte Fachwerkswände, Rabitzwände, Drahtputzwände und dergleichen. c) Treppen aus Eisen oder Eichenholz, Treppen aus anderem Holz oder aus Hausteinen nur dann, wenn die Unterseite der Stufen bei ersteren gerohrt und geputzt, bei letzteren geputzt, oder bei beiden mit einer gleich wirksamen Verkleidung versehen sind. d) Türen und Klappen aus doppelten, mindestens 1 mm starken Eisenblechplatten mit Asbesteinlage — beispielsweise solche nach den Systemen von Berner, von Hönig & Klickau und von Schwarze —, die selbsttätig zufallen, in 5 cm breite Falze aus unverbrennlichem Baustoff schlagen und dicht schließen. e) Dächer, die mit einem gegen die Uebertragung von Feuer genügenden Schutz bietenden Stoffe — z. B. mit Stein, Metall, Teerpappe, Holzzement, Glas oder dergleichen — gedeckt sind.

[1] Ministerialerlaß vom [illegible] Mai 1910.

Zelluloid mit Ausnahme derjenigen Lager der Engroshändler von Zelluloidwaren, welche nicht mehr als 2000 kg Zelluloid enthalten. — I. Lagerung in Gebäuden, die auch anderen Zwecken dienen. 1. Die Lagerung darf nur in Gebäuden mit massiven Wänden erfolgen. 2. Die Lagerung in Gebäuden, die auch noch Wohnzwecken dienen, ist verboten. 3. Die Lagerung in Gebäuden, die nicht Wohnzwecken dienen (Lagerhäusern, Stallgebäuden, Speichern und dergleichen), ist nur in einem Geschoß und nur unter folgenden Bedingungen zulässig: a) Im Keller dürfen nur Rohmaterial und Abfälle gelagert werden. Die Lagerung muß im Wasser erfolgen. b) Im obersten Stockwerk oder im Dachgeschoß dürfen nur Mengen bis 2000 kg gelagert werden. Ueber dem Geschoß, in dem sich das Lager befindet, darf sich kein Arbeitsraum befinden. Nachbargebäude müssen von dem Gebäude, in dem die Lagerung stattfindet, wenn beide nicht durch eine Brandmauer voneinander getrennt sind, mindestens 10 m und jedenfalls so weit entfernt sein, daß eine aus dem Lager herausschlagende Stichflamme ihre obersten Teile nicht treffen kann. c) Im Erdgeschoß oder in einem Mittelgeschoß dürfen nur fertige Waren in Mengen bis 500 kg gelagert werden. 4. Die Umfassungswände des Lagerraums sind in der Regel mindestens 25 cm stark massiv auszuführen. Enthalten sie Schornsteine, so muß die dem Lagerraume zugewandte Wange 25 cm stark sein. Schornsteinöffnungen dürfen nicht in den Raum führen. 5. Die Decke des Lagerraums ist feuerfest[1] herzustellen. Im Dachgeschoß darf sie aus der ungeschützten Dachfläche bestehen. 6. Der Fußboden des Lagerraums ist unverbrennlich darzustellen, wenn die Decke darunter nicht unverbrennlich ist. 7. Die Tür des Lagerraums ist feuersicher[2], nach außen aufschlagend und selbsttätig zufallend einzurichten. 8. Ein Lagerraum im obersten Stockwerk und im Dachgeschoß muß einen besonderen feuersicheren Zugang von einem massiven Treppenhause besitzen. Andere Räume, die im demselben Geschoß wie die Lagerräume oder in einem darüber befindlichen Geschoß liegen, müssen wenigstens einen Rückzugsweg haben, der durch einen Brand in den Zelluloidlagerräumen nicht gefährdet werden kann. 9. Die Entlüftung des Lagerraums, wenn sich dieser nicht im Keller befindet, muß durch reichliche Fenster oder Oberlichtöffnungen oder durch besondere Oeffnungen in der Decke bewirkt werden. Die Lüftungsöffnungen müssen eine Größe von mindestens ½ qm und mindestens 5% der Grundfläche des Lagerraums besitzen. Alle Fenster und Oberlichtflächen dürfen nur durch dünnes Glas ohne Drahteinlage verschlossen werden. 10. Die Beleuchtung darf nur durch Tageslicht, feuersicher abgeschlossene Außenbeleuchtung oder elektrische Glühlampen mit Schutzglocken erfolgen. 11. Der Lagerraum darf keine Heizanlage besitzen. Alle durch ihn hindurchführenden Rohrleitungen, die irgendwie erwärmt werden, müssen so geschützt sein, daß keine Gegenstände in geringerer Entfernung als 50 cm davon gelagert werden können. Ungeschützte Schmelzsicherungen für die elektrische Beleuchtung oder andere Zwecke sowie sonstige elektrische Apparate (Schmelzkontakte usw.) dürfen sich in den Räumen nicht befinden. II. Lagerung in Gebäuden, welche nur diesem Zwecke dienen. Die Lagerung darf nur in Gebäuden mit feuerfesten Wänden und Decken oder in einstöckigen Wellblechhäusern erfolgen. Bei Neubauten muß jedes Lagergebäude mindestens 12 m von anderen Gebäuden entfernt bleiben. Ein Lagergebäude darf höchstens aus Keller-, Erd- und Dachgeschoß bestehen und muß mindestens zwei ins Freie führende Ausgänge besitzen. Jedes Lagergebäude muß mit einem Blitzableiter versehen sein, der jährlich einmal durch einen Sachverständigen zu prüfen ist. In einem Gebäude dürfen nicht mehr als im ganzen 20000 kg Zelluloid gelagert werden.

B. Lagerung von mehr als 20000 oder weniger als 50 kg Zelluloid. Lager der Engroshändler von Zelluloidwaren, die nicht mehr als 2000 kg Zelluloid enthalten. — Für die Lagerung von mehr als 20000 kg Zelluloid werden besondere Vorschriften vorbehalten. — Ob bei der Lagerung von weniger als 50 kg Zelluloid und ob in denjenigen Lagern der Engroshändler von Zelluloidwaren, welche nicht mehr als 2000 kg Zelluloid enthalten, besondere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich sind, ist im Einzelfall zu prüfen und zu entscheiden.

Unglücksfälle

Ueber Vergiftung durch nitrose Gase.[3] Von Dr. med. Holtzmann, Karlsruhe. In einer Zelluloidfabrik, in der Salpetersäure in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Nitrozellulose verwendet wird, kamen in den letzten beiden Jahren mehrere Vergiftungsfälle mit tödlichem Ausgange vor, die der Fabrikinspektion zur Begutachtung vorlagen. Sie gaben Veranlassung, sich an der Hand der Sektionsprotokolle und der gemachten Wahrnehmungen näher mit der mutmaßlichen Todesursache zu befassen. Die reine Salpetersäure gibt nur äußerst selten zu Vergiftungen Anlaß, und wohl nur wenn sie infolge Verwechslung oder in selbstmörderischer Absicht getrunken wird. Dagegen geht die Salpetersäure (NO_3H) schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von organischen Stoffen — Holz, Papier, Leder usw. — Zersetzungen in ihre niedrigeren Oxydationsstufen ein, in salpetrige Säure (NO_2H), Untersalpetersäure (NO_2) und Stickoxyd (NO). Die Untersalpetersäure ist aufgelöst in der sogenannten rauchenden Salpetersäure vorhanden. Sie bildet die ob ihrer Giftigkeit so gefürchteten braunroten Dämpfe. Im Momente der Einatmung wird aus der Untersalpetersäure durch das Hinzukommen von Wasser salpetrige Säure und Salpetersäure; letztere ist als das eigentlich schädliche Agens anzusehen. Bei Prüfung der Frage, wie nun die Schädigung des Körpers durch die Einatmung dieser giftigen Gase zustande kommt, stehen sich zwei Anschauungen gegenüber. Die einen nehmen eine lokale Reizung durch die Säure an und betrachten die stets gefundene entzündliche Schwellung der oberen Luftwege und der Bronchien als die eigentliche Erkrankung, die unter den Erscheinungen des Lungenödems häufig zum Tode führt. Andere erblicken die entferntere Ursache in einer Allgemeinvergiftung des Blutes durch die in die Lungen absorbierten giftigen Gase. Eulenberg in seiner Monographie über die schädlichen und giftigen Gase gibt an, daß die salpetrigsauren Dämpfe schnell in das Blut übertreten und durch Veränderung der Blutbeschaffenheit zur eigentlichen Todesursache werden. Ähnlich spricht sich Hirt in Weyls Handbuch der Hygiene aus. Auch Roth gibt an, daß die salpetrige Säure durch Methämoglobinbildung (Methämoglobin ist das erste Zersetzungsprodukt des normalen Sauerstoffhämoglobins) und Wirkung auf das Zentralnervensystem tödlich wirke. Aus den Veröffentlichungen der letzten Jahre wäre hier der Fall von Kockel zu erwähnen, der von einer Massenvergiftung durch Dämpfe aus geplatzten Ballons rauchender Salpetersäure berichtet und ausdrücklich betont, daß die Veränderung der Blutbeschaffenheit das wesentliche Moment bei der Vergiftung bilde, während die entzündliche Affektion der Bronchien den geringeren Anteil daran habe. Auch [illegible], der Vergiftungen durch Erhitzung eines Düngermittels beschreibt, das aus einer Mischung von Salpeter, schwefelsäurehaltiger Braunkohle und Wollabfällen bestand, spricht von einer vollständigen Durchdringung des Blutes durch die Säuredämpfe, die zur Todesursache werde. Demgegenüber betont schon Lewin in seinem Lehrbuche, daß die Aufnahme der salpetrigsauren Dämpfe in das Blut nur in geringem Maße statthabe. Knoll spricht die entzündliche Schwellung der Bronchien bis in die feinsten Verzweigungen hinein als die primäre Todesursache an, die eine völlige Durchtränkung der Lunge (Lungenödem) hervorrufe, das zum Erstickungstode führe. Schneider berichtet über den Fall eines Arbeiters, der in die ausgelaufene Flüssigkeit eines geplatzten Salpetersäureballons Sägespäne gestreut; hierdurch kam es zu einer stürmischen Entwicklung von salpetriger Säure; der Tod trat durch Lungenödem ein. Korkel veröffentlicht einen ähnlichen Fall und [illegible] seine Tierversuche; er schließt er auch daraus, daß die salpetrige Säure lokal auf die Lungen wirkt ohne erhebliche Allgemeinvergiftung. Die entzündliche Schwellung verhindert den normalen Gasaustausch des Blutes in den Lungen, das Blut gerinnt in den kleinen Gefäßen (thrombosiert), die dann treten wieder Blutstauungen im ganzen Körper auf, es kommt zur Lasodition (Durchtritt des Blutserums durch die Gefäße), die Herzarbeit wird, die Atemnot erhöht und es zum Erstickungstode führt. Diese Erfahrungen am Menschen scheinen auch die durch Tierexperiment gewonnenen Resultate Lehmanns zu bestätigen. Er führt aus, daß die Salpetersäure zu den wirklich irrespirablen Gasen gehöre (d. h. daß sie nicht vom Körperkreislauf aufgenommen werde), da sie in den Harnausscheidungen nicht nachweisbar sei. Von den in den letzten beiden Jahren hier vorgekommenen Vergiftungsfällen verliefen vier tödlich. Den Verlauf dreier, bei denen gerichtliche Sektion vorgenommen wurde, will ich dann hier angeben. 1. Fall. In einem Kellerraume befanden sich fünf große eiserne Fässer eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure. Eines Morgens wurde bemerkt, daß eines der Fässer undicht geworden war. Die Direktion ließ die vorhandenen Rauchmasken [illegible] und wollte die Säure auspumpen lassen. Zur Montierung der Pumpe stiegen zwei Schlosser in den Keller und verweilten dort etwa 25 Minuten. Zum Schutz gegen die Dämpfe hielten sie sich Putzwolle und das Taschentuch vor; die Maske hatten sie nicht angelegt. Der eine Schlosser erkrankte nur leicht an Husten, während der andere noch am demselben Abend an schwerer Atemnot starb. Die Sektion ergibt eine starke Schwellung der Schleimhaut der Kehlkopfdeckel sowie heftige Entzündung und sulzige Schwellung der Schleimhaut des Kehlkopfs und der Stimmbänder. Die Ligamenta ary-epiglottica sind polsterartig aufgetrieben. Der obere Teil der Luftröhre ist entzündet. Der Unterlappen der linken Lunge fühlt sich etwas fester an als rechts und enthält etwas reichlichen Blut, die Lungen sind durchweg noch lufthaltig. Von einer Veränderung der Blutes ist nichts bemerkt. Der Verstorbene wird als untersetzter, dicker Mann bezeichnet. Er war 38 Jahre alt. Die beiden anderen Arbeiter waren in der Nitrierhalle beschäftigt, woselbst das Nitriergut der Nitrierflüssigkeit (Schwefel- und Salpetersäure) zugegeben wird, die längere Zeit darauf einwirkt. 2. Fall. Ein Arbeiter war am 27. Mai in die Fabrik eingetreten, schon nach wenigen Stunden klagte er über Brustschmerzen und Schwindel, am 29. Mai starb er. Von ihm ist bekannt, daß er schon vorher an Lungenerweiterung und chronischer Bronchitis gelitten hat. Er war 43 Jahre alt. Die Sektion ergibt Blähung und Vergrößerung der Lungen nebst starkem Blutgehalt. Das Lungengewebe ist sehr saftreich, auf Druck entleert sich schleimige Flüssigkeit. Die Bronchien und Bronchiolen sind bis in die feinsten Äste

---

[1] Vergl. Anmerkung auf S. 9[illegible].

[2] Vergl. Anmerkung auf S. 98.

[3] Aus der Zeitschrift Concordia (1908 Nr. 23). Carl Heymanns Verlag in Berlin.

hindern mit Schleim und Eiter verstopft. Die Luftröhrenschleimhaut ist entzündet, ebenso die Magenschleimhaut, was jedenfalls durch Verschlucken säurehaltigen Speichels verursacht war. Erwähnt wird besonders die auffallend schokoladenfarbene Färbung des Blutes in den großen Gefäßen und die stark braune Färbung der Organe. 3. Fall. Ein anderer Arbeiter war am 15. Juli in die Fabrik eingetreten und ist am 16. Juli nachmittags gestorben, nachdem er nur etwa drei Stunden dort gearbeitet hatte. Er war 40 Jahre alt und soll bereits vorher krank gewesen sein. Die Sektion ergibt starke Rötung und Schwellung des Kehldeckels, des Kehlkopfs und der Luftröhre bis hinein in die kleinsten Verzweigungen. Die Lungen sind groß und weit, aus beiden Lungen entleert sich schaumige Flüssigkeit in sehr großer Menge. Die übrigen Organe sind braunrot, das Blut dunkelrot, fast schokoladefarben. Erwähnt sei noch, daß die Patienten bei der Aufnahme ins Spital öfter eine gelbliche Verfärbung des Bartes, der Augenbrauen, des Zahnfleischs und der Zähne zeigen, die auf Bildung von Xanthoproteinsäure zurückzuführen ist. Von den bei den gerichtlichen Erhebungen vernommenen Meistern und Mitarbeitern wurde besonders angegeben, daß während der ganzen Zeit der Beschäftigung der beiden verstorbenen Säurearbeiter der Topf „gebrannt" habe. Mit dieser Bezeichnung belegen die Arbeiter das Entweichen der rotbraunen untersalpetersauren Dämpfe, auf deren Gefährlichkeit jeder Arbeiter bei seinem Eintritte hingewiesen wird mit der Anweisung, beim etwaigen Auftreten dieser Dämpfe sofort die Halle zu verlassen. Die Fälle zeigen also, daß nicht nur diese Dämpfe, die ja schon durch ihre Sichtbarkeit warnen, gefährlich werden können. Im ersten hier aufgeführten Falle ist der Tod auf die heftige entzündliche Schwellung des Kehlkopfs, der Stimmbänder und der oberen Luftwege, hervorgerufen durch den ätzenden Reiz der Säure, zurückzuführen. Eine Alteration der Lunge hatte erst begonnen. Veränderungen im Blute waren noch nicht wahrzunehmen. In den beiden letzten Fällen war der Tod durch Lungenödem verursacht. Dabei war aber bereits eine Alteration des Blutes zu erkennen. Die dunkle Blutfärbung ist nach Schönlein ein konstanter Befund, der freilich spektroskopisch noch nicht genügend geklärt ist. Vielfach, so auch in den Fällen von Kockel, wird darauf hingewiesen, daß zwischen der Zeit der Einatmung der Dämpfe, wobei sich Husten und Beengungsgefühle einstellen, die aber bald verschwinden, und dem Einsetzen schwerer Krankheitssymptome ein mehrstündiges freies Intervall liegt, während dessen die Patienten sich völlig wohl fühlten. Dies war in unseren Fällen nicht einwandfrei nachzuweisen, da die Leute bis zum Auftreten schwerer Krankheitserscheinungen in der säuregeschwängerten Atmosphäre arbeiteten. Wohl aber wurde mir über diese Erscheinung von einer anderen chemischen Fabrik berichtet, die sich mit der Herstellung von Salpetersäure befaßt. Beim Platzen eines Säureballons treten bei den dort arbeitenden Leuten erst nach Stunden, wenn sie zu Hause sind, Krankheitserscheinungen auf. Todesfälle sind nicht vorgekommen. Vielleicht hängt diese Späterkrankung mit der Blutalteration zusammen. Nach dem Befund in unseren Fällen muß es als feststehend erscheinen, daß bei einer länger dauernden starken Einwirkung salpetrigsaurer Dämpfe eine Ätzung der Luftwege zustande kommt, besonders bei Individuen mit bestehender Erkrankung des Atmungsapparats und des Herzens, die schnell zum Tode führen kann. Daneben findet aber auch eine allmähliche Veränderung des Blutes statt. Durch L[illegible] oben erwähnte Versuche ist auch nun nachgewiesen, daß die Säure bzw. das Salz nicht unverändert den tierischen Organismus passiert. Die Stickstoffverbindung verschwindet im Stoffwechsel. L[illegible] selbst erwähnt auch seine Resultate, was die Salpetersäure anlangt, nicht beweisend. Er schreibt: „Von der Salpetersäure mußte es von vornherein ungewiß erscheinen, ob die entstehende Nitroverbindung als salpetersaures Salz im Harne auftreten werde. In der Tat wäre es ja sonderbar, wenn von den durch Nase und Rachen in die Luftwege eingedrungenen salpetrigsauren Dämpfen, die auch noch durch Speichel in den Magen gelangen können (vgl. Fall 2), gar nichts resorbiert würde. Die Säure mag zunächst als salpetrigsaures Natron im Körper auftreten, dessen zersetzende Wirkung auf das Blut unter Methämoglobinbildung bekannt ist. Sehr wünschenswert ist es, daß bei frischen Fällen von Salpetersäurevergiftung spektroskopische Blutuntersuchungen vorgenommen werden, um die noch nicht ganz gelöste Frage des Grundes der schwarzen Blutfärbung zu erklären. Von der Untersuchung des Leichenbluts ist nicht viel zu erwarten, da Methämoglobin als das erste Zersetzungsprodukt des Oxyhämoglobins sich in dem Blute jeder Leiche nach kurzer Zeit findet. Was die Prophylaxe anlangt, so ist neben technischen Verbesserungen zu fordern, daß in jeder Fabrik, in der die Arbeiter den Dämpfen von Salpetersäure ausgesetzt sind, vorher eine ärztliche Untersuchung stattfindet, um zu verhindern, daß Arbeiter mit Erkrankungen der Lungen und des Herzens eingestellt werden, die besonders leicht durch Einatmung der Dämpfe erkranken. Daneben wäre auch nach dem Vorschlage Kockels ein Sprayapparat mit doppeltkohlensaurem Natron bereit zu halten, wodurch die eingeatmete Säure neutralisiert und ein Weiterschreiten der Erkrankung verhindert wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. B. 57 446. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3). — Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 11. II. 10.

29a. L. 26 821. Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Ueberziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welcher der Faden in die Luft austritt. Zus. z. Anm. L. 26 825. — Bernard Loewe, Paris. — 9. X. 08.

29a. P. 25 813. Verfahren zum Nachbehandeln von Kunstfäden auf der Spinnspule und Spinnspule mit veränderbarem Umfang zur Ausführung des Verfahrens. — Rudolf [illegible], Görlitz. — 23. VIII. 10.

39a. G. 31 305. Verfahren zur Herstellung von mit Zelluloid o. dgl. umhüllten Stahl- und ähnlichen Bändern oder Drähten sowie von nahtlosen Zelluloid- u. dgl. Hüllen. — Hans [illegible], Augsburg. — 21. III. 10.

39a. S. 29 219. Zentrifuge zur Abscheidung von Gummi aus der Milch von Gummibäumen. — Harry Sidney Smith, Caledonia, West-Indien. — 1. IV. 09.

39b. F. 28 111. Verfahren zur Herstellung geformter Zelluloseverbindungen aus Zelluloseazetaten. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 26. VII. 09.

[illegible] T. 13 903. Verfahren zur Herstellung eines Gedichtungsmaterials aus Hartgummi für Schiffswellen. — Dr. Heinr. Traun & Söhne vorm. Harburger Gummi-Kamm-Co., Hamburg. — 20. II. 09.

Erteilungen.

29b. 231 914. Verfahren zur Behandlung spröder Pflanzenfasern, wie die Samenhaare von Kapok, Calotropis, Akon und die sogenannten Pflanzenseiden im allgemeinen, um sie verspinnbar und gleichmäßig färbbar sowie zu Garnen und Zwirnen verarbeitbar zu machen. Zus. z. Pat. 230 142. — Emil Gustav Staub, Altchemnitz b. Chemnitz. — 15. I. 10.

29b. 231 861. Verfahren zur Behandlung spröder Pflanzenfasern, wie die Samenhaare von Kapok, Calotropis, Akon und die sogenannten Pflanzenseiden im allgemeinen, um sie verspinnbar und gleichmäßig färbbar sowie zu Garnen und Zwirnen verarbeitbar zu machen. Zus. z. Pat. 230 112. — Emil Gustav Staub, Altchemnitz b. Chemnitz. — 12. IV. 10.

8m. 231 815. Verfahren, die Aufnahmefähigkeit der tierischen Faser für Farbstoffe zu erhöhen. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. — 26. II. 09.

Versagungen.

29b. C. 16 663. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden, Films u. dgl. aus Zellulose durch Einspritzen von Viskose in ein [illegible]bad. — 18. III. 09.

Gebrauchsmuster.

8b. 451 432. Pappe mit [illegible] für Fußbodenbelag. — Auguste Jacobi, Hamburg-Eilbeck. — 29. XI. 10.

8h. 451 991. Farbig geprägtes [illegible] Ledertuch. — W. Loewenthal, Brieg, Bez. Breslau. — 10. XII. 10.

8h. 451 795. Geprägtes [illegible] Ledertuch. — W. Loewenthal, Brieg, Bez. Breslau. — 12. XII. 10.

8c. 451 792. Farbig bedrucktes [illegible]ledertuch. — W. Loewenthal, Brieg, Bez. Breslau. — 30. XI. 10.

39a. 451 281. Schlauchspritzmaschine mit durchbohrter Schnecke und Vorrichtung zum Einblasen von Talkum. — Hermann Berstorff, Maschinenbau-Anstalt G. m. b. H., Hannover. — 31. XII. 10.

Oesterreich.

Aufgebote.

29b. [illegible] (Kunstleder) und Wachstuch-Fabrik G. m. b. H. in Wien. — [illegible] Imitation und Verfahren zur Herstellung derselben. Die Lederimitation besteht aus einer Unterlage (Gewebe, Papier, verfilzten Fasern o. dgl.) und aus einer auf dieser Unterlage dicht aufgestreuten Schichte aus feinst verteiltem Strohmehl verschiedenartigster Provenienz in Mehl- oder Pulverform (bezw. Puderform). Drei weitere Patentansprüche betreffen das Herstellungsverfahren sowie Ausgestaltungen desselben für dieses Produkt. — 21. V. 10 (A 4300/10). Zweiter Zusatz zu Patent 35052.

29b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung von Lösungen

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem **Kautschuk, Guttapercha** usw. sowie Ersatzstoffen, von **Zellhorn** (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und Ledertuchen (Linoleum), von **Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen** usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg. Baumeister M. Gruttmayer (Graz), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Andrew D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. März 1911 | Die Zeitschrift erscheint monatlich 2mal [illegible] Schriftleitung [illegible] Deutsche Reich u. Oesterreich-Ungarn M. 6.–, Ausland M. 10.–, Einzelne Hefte 80 Pf. [illegible] Zuschriften [illegible] Dr. Escales, München, Winthirstr. 35, [illegible] Bezug sowie Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 6

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Kinematographen-Films.

Von Dr.-Ing. Fritz Wentzel, Sydowsaue, Kreis Greifenhagen.

Finden wir die ersten Anfänge zur Entwicklung des Kinematographen auch bereits um das Jahr 1832, als jenes Spielzeug auftauchte, das bisweilen noch heute als Lebensrad oder Wunderrad die Kinderwelt belustigt, so blieb es doch erst den letzten zwei Jahrzehnten vorbehalten, hier eine Industrie ins Leben zu rufen, deren gewaltiger Aufschwung und große Popularität zur Genüge bekannt sind.

Die ersten, welche statt der ursprünglich mit der Hand gezeichneten Bilder reine photographische Serienaufnahmen zum **Studium von Bewegungen** u. a. durchführten, waren (1874) **Janssen**, (1877 u. ff.) **Muybridge**, dann **Marey**; ihnen folgten in der Ausarbeitung von Apparaten zur Wiedergabe der Aufnahmen **Anschütz** mit dem von ihm 1887 erfundenen Schnellseher, 1889 **Greene** und **Evans** mit einem automatischen Apparat auf Grundlage der laterna magica, 1891 **Edison** mit seinem Kinetoskop und endlich 1895 die Gebr. **Lumière** in Lyon, die in dem Kinematographen[1]) nach den bereits bekannten Prinzipien einen Apparat konstruierten, der den beiden Aufgaben der **Aufnahme photographischer Serienbilder** und deren **Wiedergabe durch die Projektion** in gleicher Weise gerecht wird.

Für diesen kurz skizzierten Entwicklungsgang, bezgl. dessen Einzelheiten auf **Eder**, Geschichte der Photographie S. 304 ff. und **Eders** Jahrbuch 1910 S. 14 ff. verwiesen sei, war aber die Einführung des **Zelluloids** als Träger der lichtempfindlichen Schicht in die photographische Technik von größter Tragweite. Mußte man sich anfangs mit Glasplatten, gewöhnlichen und abziehbaren Negativpapieren wie **Eastmans** „Strippingfilms" und abziehbaren Folien auf anderer provisorischer Unterlage behelfen, so war im Zelluloid ein Material gegeben, das bis zum heutigen Tage durch kein anderes endgültig verdrängt werden konnte, so wenig es auch (namentlich im Hinblick auf die Feuergefährlichkeit der Zelluloidfilms) an Versuchen hierfür gefehlt hat.[2])

Von den vielen biegsamen Materialien, die zu dem angegebenen Zweck empfohlen wurden oder vorübergehend auch auf den Markt kamen, seien nur erwähnt: **Kollodium** (D. R. P. 53078/1889 E. Vogel, Berlin), durch Chromat gehärtete **Gelatine** nach **Friedlmann le Dublie** (Vergarafilme[3]) D. R.-P. 41390/1887) und mit Formalin **gehärtete Gelatinen**, welche den Gelatinefilmen[4]) der **Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering** zu Grunde lag (D. R. P. 88114 und viele ausländ. Patente). Ferner gehören hierher die verschiedenartigen Kombinationen von ungehärteten oder gehärteten **Gelatineschichten mit Kollodium**, die bereits 1879 von **Fauller**[5]) und **Stebbing**[6]), 1883 von **Wilde**[7]) und 1886 von **Balagny**[8]) („**Balagny-Häute**") zur Herstellung von Folien benutzt wurden und weiter festgelegt sind z. B. durch die Patente D. R. P. 117310/1898 (Secco Films) und D. R. P. 204368/1905 von **Oswald Moh**, Mainz, D. R. P. 168397/1905 von **Smith**, Zürich nebst 2 Zusatzpatenten, das engl. Patent der **Höchster Farbwerke** Nr. 15355 von 1900 und durch die franz. Patente 401912 von 1908 von **Jules Bordeaux**, Nr. 405307/1909 von **Oestreicher** und Nr. 384206/1907 von **Julius Kny**.

Die Verwendung von **Kasein** zur Herstellung von Films für photographische Zwecke betreffen die französischen Patente Nr. 379421/1907 der **Soc. Anonyme de Cellulose Coton pour Poudres Blanches de Guerre et Celluloid** und Nr. 386011/1908 von **C. Pozzi** und **A. Tondelli**.

---

[1]) Bul. de la Société de Photogr. 1896 S. 106 ff.; Phot. Korresp. 1896 S. 97; 1898 S. 30.

[2]) Eine anschauliche Schilderung der Ersatzmittel für das Glas als den Träger der lichtempfindlichen Schicht und des neuen Gebrauchswerdens der Eastmanschen rollbaren Negativfilms findet sich im Photogr. Archiv 1889/90 Nr. 18 und 19, an welcher Stelle auch auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen wird, daß in Deutschland wenig oder nichts für den so wichtigen Ersatz des Glases in der Photographie durch biegsame Häute geschehen sei, obwohl doch andere hochwichtige Neuerungen bei uns entweder erfunden oder doch fortgebildet worden sind — s. ferner **David Scolik**, Die Photographie mit Bromsilbergelatine 1886 Bd. I S. 218 ff. — Ueber die ersten Negativfilms vom Jahre 1865 s. Eders Geschichte der Photographie S. 263 und über den vermutlich ersten lichtempfindlichen Film in Spulenform Eders Jahrbuch 1905 S. 401.

[3]) Phot. Korresp. 1890 S. 305.

[4]) Eders Jahrb. 1898 S. 406.

[5]) Phot. Korresp. 1879, S. 113.

[6]) Brit. Journ. Phot. 1881, 1882, 1884.

[7]) Phot. Korresp. 1883 S. 167.

[8]) Moniteur de la Phot. 1885, Phot. Korresp. 1885 u. 1886.

Digitized by Google

Nicht unerwähnt sei auch die Viskose[1]), wenngleich sich die daraus hergestellten Filme ebensowenig wie die aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen gefertigten für photographische Zwecke bisher als brauchbar erwiesen haben, da sie in Wasser gebracht quellen und lappig werden, auch häufig an genügender Transparenz und Haltbarkeit zu wünschen übrig lassen.

Endlich kommen für Films in neuerer Zeit seit etwa 10 Jahren noch die Zelluloseazetate in Betracht, deren schwere Entflammbarkeit sie besonders zur Herstellung von Kinematographenfilms geeignet erscheinen läßt. Zur Zeit befindet sich dieses Arbeitsgebiet noch im Versuchsstadium, doch ist man bereits erfolgreich bemüht, die technischen Schwierigkeiten, welche dieses neue Material seiner Verarbeitung entgegensetzt, zu überwinden und gewisse ihm eigentümliche weniger erwünschte Eigenschaften zu verbessern. Ueber die verschiedenen Darstellungsmethoden der Zelluloseazetate und ihre Verwendung zum Filmguß gibt insbesondere die reiche Patentliteratur Auskunft. An dieser Stelle seien nur die hauptsächlichsten Azetatfabrikate namhaft gemacht: das Lederersche Produkt[2]) (hergestellt von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerken), das Dr. Eichengrünsche Zellit[3]) der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., und das Fibrinzit[4]) der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

Der große Vorzug, den die Azetatfilme gegenüber denen aus Zelluloid aufweisen, nämlich ihre gefahrlose Handhabung namentlich während der Projektion selbst, erhellt besonders aus der Tatsache, daß sich der Zelluloidfilm im plötzlich stillstehenden nicht gekühlten Kinematographen schon nach wenigen Augenblicken in bekannter Weise mit großer heller Flamme entzündet, während der Azetatfilm nur schmilzt, ohne zu entflammen. Es liegt daher auf der Hand, wie wünschenswert zur Verhütung der häufigen Brände in Kinematographentheatern die Einführung eines schwer oder besser unverbrennbaren Films wäre. Ein solcher dürfte unter Voraussetzung einiger völliger Gleichwertigkeit bezüglich der am Zelluloid geschätzten Eigenschaften und bei gleichem Preise berufen sein, den Zelluloidfilmen eine fühlbare Konkurrenz zu machen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend versuchte man unter anderem auch die leichte Brennbarkeit des Zelluloids durch Zusätze aller Art, wie beispielsweise verschiedene Salze herabzusetzen[5]) und auch auf die eingangs erwähnten abziehbaren Folien wurde wieder zurückgegriffen. So wurde nach dem Thorntonschen Verfahren (engl. Patent 17164/1899) und nach Hofmann, Cöln (D. R. P. 105867/1899, Cardinalfilms) Gelatine auf präpariertes Papier, nach dem Lumièreschen Verfahren D. R. Patent S. 27120/1908 auf Zelluloid gegossen, gehärtet und dann wieder abgezogen, so daß das Papier bzw. das Celluloid hier also nur die Rolle eines provisorischen Schichtträgers spielt. Erwähnt sei endlich noch die Kombination von Zelluloseazetat mit Gelatine (franz. Pat. 401228/1908 der Soc. Anon. des Plaques et Pap. Photogr. A. Lumière et ses fils), der Zusatz von Phosphorsäureestern der Phenole und Naphtole zu Azetylzellulose nach dem franz. Pat. 413657/1909 von Meinkens und Manissadjian und der Ersatz der Zelluloidfilms durch ein Metallband (österr. Pat. Nr. 41986/1909 de Mare, Brüssel) oder anderem feuerunempfindlichen Material, wobei die Bilder im reflektierten Licht vorgeführt werden.

Nach dieser Zusammenstellung der wichtigsten in Vorschlag gebrachten Ersatzmaterialien für die Filmfabrikation an Stelle des Zelluloids wenden wir uns diesem selbst zu.

Die ersten Versuche, Zelluloidfolien als Träger der Bromsilbergelatine in die Praxis einzuführen, wurden von der amerikanischen Trockenplatten- und Emulsionspapierfabrik Carbutt[6]) bald darauf auch von der Eastman Dry Plate and Film Company in Rochester und London in den Jahren 1888 und 1889 unternommen, nachdem bereits im Jahre 1881 von Fernique[7]) in Paris auf ihre Vorzüge aufmerksam gemacht worden war. Wie die Nachprüfung der weittragenden Erfindung ergeben hat, wurde die erste Anmeldung eines Patentes auf Rollfilms aus Zelluloid jedoch von dem Amerikaner Goodwin am 2. Mai 1887 vorgelegt. Infolge vieler Schwierigkeiten, welche die Eastman Co. dem Erfinder in den Weg legte, erfolgte die Patenterteilung aber erst am 13. Sept. 1898 (amerikan. Pat. Nr. 610861), während die Eastman Co. selbst die lange Zwischenzeit bis zur Erledigung des Patentstreites auf Grund einer früheren Anmeldung (D. R. P. 59267/1889) zur raschen Durchführung und geschäftlichen Ausbeutung des Verfahrens benutzte[8]).

Es ist bemerkenswert, daß der Markt in Zelluloidrollfilms bis um das Jahr 1900 fast ausschließlich von der Eastman Co. beherrscht wurde, die noch heute auch schätzungsweise $^1/_3$ des Gesamtkonsums an Filmen deckt, nachdem eine Reihe englischer, französischer und deutscher Firmen z. T. nur vorübergehend in den Wettbewerb eintreten. Speziell für kinematographische Zwecke macht sich aber in neuerer Zeit auch in Deutschland wieder eine erfreuliche Wendung bemerkbar, indem sich verschiedene Firmen dieser Fabrikation erfolgreich zuwandten.

Die Anforderungen, welche seitens der Konsumenten an Kinematographenfilme gestellt werden, sind allerdings keine geringen, und es bedarf schon reicher fabrikatorischer Erfahrungen, um diesen Ansprüchen zu genügen. Zunächst ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Films eine große mechanische Widerstandsfähigkeit, speziell der perforierten Ränder verbunden mit gleichzeitig guter Geschmeidigkeit, um der großen Beanspruchung beim häufigen Durchlaufen des Kinematographen gewachsen zu sein. Findet ein solcher in den Theatern etwa 6mal täglich statt, so ergibt dies schätzungsweise bei 6monatlicher Lebensdauer einen 1000maligen Durchlauf, dem der Film standhalten soll, ohne daß ein Anreißen der Perforationen durch die Führungszähne des ruckweise arbeitenden Apparates eintritt, oder erhebliche Ausbesserungen erforderlich werden sollen. Hierzu kommt exakteste Ausführung in Stärke und Schnitt, sowie vollkommene Transparenz und Farblosigkeit, um volle Klarheit der zu projizierenden Bilder zu erzielen. Ferner soll die Unterlage in den photographischen Bädern beständig sein, aber ihrerseits nicht auf die Emulsionsschicht zersetzend einwirken, eine Forderung, der die Natur des Zelluloids allerdings eine gewisse zeitliche Grenze zieht, besonders dann, wenn es sich um orthochromatische Negativfilms handelt. Wieweit der Kampfer bzw. die Kampferersatzmittel für diese unliebsame Beeinflussung verantwortlich zu machen sind, muß dahingestellt bleiben.

---

[1]) Die umfangreiche Literatur über die Viskose findet sich übersichtlich zusammengestellt in Margosches, Leipzig 1906, „Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung."

[2]) D. R.-P. 163316/1901, D. R. P. 175379/1901.

[3]) D. R. P. 136474/1901, Z. f. angew. Chemie 1907, S. 932, Phot. Korresp. 1905, S. 170, Eders Jahrb. f. [illegible] S. 490.

[4]) D. R.-P. 181145/1901, D. R.-P. 184[illegible]/1904.

[5]) Eine Zusammenstellung verschiedener Verfahren zur Herstellung unentflammbaren Zelluloids und der Zelluloidersatzmittel findet sich in „Le Celluloide" par Masselon, Roberts et Cillard, Paris 1910, S. 461 ff. — Von neueren diesbezüglichen Patenten seien genannt das D. R.-P. 206127/1907 von [illegible], London und das franz. Patent Nr. 113073/1909 von Lubbe en France (Seine).

[6]) Anthonys Phot. Bull. [illegible], Phot. Korresp. 1889 S. [illegible]

[7]) Phot. Korresp. 1881 S. 60.

[8]) Vergl. Phot. Archiv 1893 S. 122, Eders Jahrb. 1903 S. [illegible] und Eders Handb. III S. 387.

Digitized by Google

jedenfalls ist aber auch eine ganz besonders sorgfältige Entfernung aller Säurespuren aus der Nitrocellulose für die Zwecke der Filmfabrikation wünschenswert.[1])

Die **photographische Emulsionsschicht** anlangend, so ist auch diese den speziellen Anforderungen der Kinematographie angepaßt, insbesondere die der Positivfilms, welche nach dem Drucken der Bilder im hierfür eigens konstruierten Belichtungsapparat zur Projektion bestimmt sind. Nicht allein, daß dafür eine sich etwas kräftig entwickelnde Schicht verlangt wird, die trotzdem den Bildern keine allzugroßen Härten verleihen soll, auch die Bildfarbe unterliegt dem Geschmack und ist des weiteren durch eine gewisse Zweckmäßigkeit bedingt, wobei ein blauschwarzer Ton der beliebteste ist. Hierzu kommt, daß das Bromsilberkorn mit Rücksicht auf die ganz außerordentlich starke Vergrößerung[2]) der die Serienbilder unterworfen werden, ein sehr feines sein muß, um nicht störend zu wirken. Es versteht sich ferner von selbst, daß die Schichten absolut schleierfrei arbeiten sollen, und keine Veranlassung zur Blasenbildung in den Bädern geben oder sich mit der Zeit loslösen dürfen. Auch ist eine stets gleichmäßige Gradation und Empfindlichkeit — soweit die Technik der Emulsionsbereitung dies gestattet — beim gleichen Fabrikate unentbehrlich, da sich die Abnehmer auf eine bestimmte Marke einzuarbeiten pflegen, und ihnen Schwankungen in der Filmqualität viel Verdruß und Schaden verursachen würden.

Auf dem Pariser internationalen Kongreß für Photographie 1900 wurden Normalmaße für Aufnahmen auf kinematographischen Films vorgeschlagen bezw. festgelegt.[3]) Allgemein eingeführt sind z. Zt. die folgenden **Abmessungen**: Die Filmbreite beträgt 35 mm, von denen 25 mm auf das Bild und je 5 mm auf die perforierten Ränder entfallen. Die Bildhöhe ist mit 18¾ mm so bemessen, daß sie sich zur Bildbreite wie 3 : 4 verhält. Daraus ergibt sich, daß sich auf dem laufenden Meter 53⅓ Aufnahmen befinden; da nun in der Sekunde etwa 15—20 Bilder zur Projektion gelangen, so läuft ein Film von 100 m mit rund 5000 Bildern in ca. 5 Minuten durch den Apparat. Verschieden gehalten betreffs Größe, Form und Distanzierung der einzelnen Löcher voneinander wird von den Fabrikanten die Perforation,[4]) aus welchem Grunde viele Abnehmer es vorziehen, das Perforieren selbst zu besorgen, immerhin sind die Unterschiede so geringfügig, daß fast jeder Normalfilm ohne weiteres zu jedem Kinematographen paßt. Die Länge der käuflichen Filmrollen beträgt beiläufig um 60 m, aber auch 100 m und 120 m sind erhältlich, und werden zur Ermöglichung längerer Vorführungen bis zu vielen hundert Metern aneinandergeklebt. Die Filmstärke beziffert sich auf durchschnittlich 0,15 mm, wovon 0,13 mm auf die transparente Unterlage, 0,01—0,02 auf die Emulsionsschicht entfallen. Bemerkt sei noch, daß das Filmband infolge Austrocknens der Gelatineschicht durch die Hitze des Projektionsapparates, namentlich aber auch bei trockener und warmer Aufbewahrung an Geschmeidigkeit einbüßt; es ist daher üblich, die Rollen in gut schließende Blechbehälter zu legen, in denen die Luft durch einen mit Wasser getränkten Schwamm ständig feucht gehalten wird.

Nach dieser Darlegung der Eigenschaften der Zelluloidfilme und der an sie gestellten Anforderungen sei im folgenden noch auf ihre **Fabrikation** eingegangen, soweit bei der berechtigten Zurückhaltung der interessierten Fabriken Zuverlässiges bisher darüber bekannt wurde. Als **Ausgangsmaterial** dient eine dickflüssige ca. 15 bis 20%ige Lösung von, wie schon bemerkt, sorgfältigst von allen Säureresten befreiter **Nitrocellulose** in Aether-Alkohol oder Methylalkohol, die in Steintöpfen oder Blechgefäßen bezogen wird. Da der Stickstoffgehalt der Kollodiummasse von wesentlichem Einfluß auf ihre Brauchbarkeit für den gegebenen Zweck ist, insofern als außerhalb der normalen Grenzen von etwa 9—13% leicht trübe Lösungen entstehen, so wird in der Regel vor weiterer Verarbeitung eine Kontrolle mit Hilfe des **Lunge**'schen Nitrometers vorgenommen. Der andere Zelluloidbestandteil, der **Kampfer** bezw. das **Kampfersurrogat**, wird einerseits in Amylalkohol bezw. Amylacetat gelöst und dieser Lösung noch geringe Mengen von Rizinusöl zugesetzt zwecks Erhöhung der Geschmeidigkeit der fertigen Films. Auch ein Nitroglyzerinzusatz zur Nitrozellulose wurde u. a. zum gleichen Zweck vorgeschlagen (D. R. P. 145283/1902 **Lüttke**, Wandsbek). In bekannten Mengenverhältnissen[1]) wird die Kampferlösung zu dem in hölzernen oder emaillierten hermetisch verschließbaren Gefäßen befindlichem Kollodium hinzugegeben und die meist zylindrischen Gefäße unter gleichzeitiger Erwärmung solange in Bewegung gehalten, bis eine völlig homogene Zelluloidmasse entstanden ist. Diese wird schließlich noch einer Filtration durch einen feinen Baumwollstoff mit Hilfe von Vakuum unterworfen und auf Vorratsgefäße abgefüllt, in denen nach mehrtägigem ruhigen Stehen in einer Dunkelkammer noch eine weitere Klärung erfolgt. (Schluß folgt.)

---

[1]) S. hierzu Brit. Journ. of Phot. 1900 S. 334 und Eders Jahrb. 1901 S. 647.

[2]) Nach einer Notiz der Phot. Ind. 1911 Heft 9 sei hierzu der allerdings besondere Fall von Bakterien-Mikrokinematogrammen erwähnt, wo die wirkliche lineare Vergrößerung am Projektionsschirm in vielen Fällen das 40000fache beträgt.

[3]) Kongreßbericht 1901 S. 104.

[4]) Vergl. Phot. Industrie 1908 S. 852.

[1]) Vergl. Eders Jahrb. 1884 S. 289 und „Le Celluloid" par Masselon, Roberts et Cillard, Paris 1910 S. 432.

Die Kunstseide in der Textilindustrie.

Von Professor [illegible] Kuzlik in Wien.

Trotzdem die Natur dem Menschen eine zahlreiche Menge von Produkten liefert, welche in der Textilindustrie ganz vorzüglich Verwendung finden können, sind dieselben doch nicht ausreichend oder eventuell zu kostspielig in ihrer Verarbeitung und Verwertung; man hat deshalb als Ergänzung oder als billigeren Ersatz, wie in anderen Industrien (z. B. der Lederindustrie) auch im Textilgewerbe zu sog. **Kunstprodukten** seine Zuflucht genommen, und ist es den Fortschritten auf technischem und chemischem Gebiete zu danken, daß das Minus an echten Naturprodukten in vielen Fällen durch Kunstprodukte wett gemacht werden kann, die ganz wohl ihren Platz behaupten und sich in der Regel billiger stellen als erstere.

Die übergroße Nachfrage nach dem edelsten aller Textilmaterialien, der echten „Seide", war der erste Impuls dazu, den die Seide in bereits brauchbarer Form (Fadengestalt) spendenden Nachtschmetterling (**Bombyx mori**), dessen Zucht und Pflege große Sorgfalt erfordert, bei uns zu akklimatisieren, da gerade jene Länder, in welchen der Bombyx mori nicht fortkommt, merkwürdigerweise den größten Seidenkonsum aufweisen; leider mißlangen bisher alle diesbezüglich angestellten Versuche.

Digitized by Google

Einen anderen Ausweg suchte man in der Absicht, andere, nicht so anspruchsvolle Nachtschmetterlinge ebenfalls für die Seidengewinnung heranzuziehen. Mehrere dieser Schmetterlinge, wie beispielsweise der in Indien und Südchina wildlebende Tussahspinner, der Rizinusspinner Ostindiens oder der über ganz Ostasien verbreitete Atlasspinner und endlich der in Japan vorkommende Eichenblatt- oder Yamamaispinner, liefern zwar auch ganz brauchbare Produkte, welche aber der echten Seide sowohl im Aussehen wie auch qualitativ weit nachstehen und als sog. „wilde Seiden“ bezeichnet werden. So blieb nun endlich doch nichts anderes übrig als zur Kunst die Zuflucht zu nehmen und kann es mit großer Freude begrüßt werden, daß es einigen Forschern gelungen ist, eine Kunstseide zu erzeugen, die weit leichter eine Konkurrenz mit dem edelsten Textilmateriale, der echten Maulbeerspinnerseide, aufzunehmen imstande ist, als die vorerwähnten wilden Seiden.

Welcher Unterschied besteht nun zwischen dem Produkte des Seidenwurmes und dem Fabrikate des Menschen und wem haben wir die Erfindung der Kunstseide zu verdanken?

Die echte Seide stellt ein Sekret von honigartiger Konsistenz dar, welches die Raupe des Maulbeerspinners gelegentlich ihrer Einspinnung aus zwei Oeffnungen unterhalb des Mundes, welche die Ausläufer zweier Spinndrüsen im Innern des Körpers bilden, ausscheidet; dieses Sekret erhärtet an der Luft und nimmt Fadengestalt an, woraus die Raupe des Schmetterlings den allbekannten Kokon bildet. Die Feinheit eines solchen Fadens (Kokonfaden genannt) beträgt 1—2 Hundertstel eines Millimeters.

Infolge dieser überaus großen Feinheit ist ein solcher Faden für die praktische Verwendung nicht geeignet, und ist es daher erforderlich gelegentlich des Abhaspelns der Kokons mehrere solcher Fäden zu einem mehr oder weniger gedrehten Sammelfaden zu vereinigen, welcher als Grège oder Rohseide bezeichnet wird; durch nun weitere Vereinigung mehrerer solcher Rohseidenfaden durch Zwirnen gelangt man schließlich zur Organzin- und Tramaseide, die in der Weberei Verwendung findet.

Genaue chemische Untersuchungen zur Ergründung und getreuen Nachbildung des Stoffes oder der Materie, aus welcher sich der tierische Seidenfaden zusammensetzt, haben ergeben, daß den Grundstoff das Fibroin oder die eigentliche Seidensubstanz bildet, der von einer Art Leim, der als Sericin bezeichnet wird, überzogen ist und den rohen Seidenfaden eigentlich glanzlos, rauh und unansehnlich erscheinen läßt. Zur Erreichung des so geschätzten Glanzes ist ein Kochen in Seifenwasser (Entschälen, Entbasten, dégommage) erforderlich.

Nachdem man nun den Grundstoff der echten Seide kannte, fehlte es nicht an Versuchen, einen dem Fibroin genau ähnlichen Stoff zu erzeugen, was aber bis heute kein befriedigendes Resultat zeitigte. Trotz alledem ist es aber doch gelungen, aus anderen Stoffen ein ebenso glanzvolles Kunstprodukt zu schaffen, wie die echte Seide. Man hat zur Zellulose ($C_6H_{10}O_5$) gegriffen und sehr gute Resultate erzielt.

Als Pionier in der Fabrikation von künstlicher Seide wäre der Graf Hilaire de Chardonnet in Besançon zu bezeichnen, welcher als erster die Tätigkeit der Seidenraupe nachzuahmen versuchte und im Jahre 1885 sein erstes Patent darauf nahm. Auf der Pariser Ausstellung 1889, woselbst seine Erzeugnisse und die erfundenen Maschinen ausgestellt waren, erregte Chardonnet allgemeines Aufsehen. Durch diese Erfindung war dem Maulbeerspinner nunmehr ein mächtiger Konkurrent in Form einer Maschine geboren worden. Das Ausgangsmaterial bei dieser Erzeugung bildete die bekannte Kollodiumwolle. Gewisse Körper erfahren bei der Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure eine eigentümliche Umsetzung, ein Verfahren, welches „Nitrieren“ genannt wird; so verwandelt sich beispielsweise Glyzerin in Nitroglyzerin und Zellulose in Nitrozellulose (Schießbaumwolle bezw. Kollodiumwolle).

Derartig chemisch veränderte Baumwolle besitzt nunmehr die Eigenschaft, sich in einem Gemisch von Aether und Alkohol von bestimmter Zusammensetzung in eine klebrige Flüssigkeit zu verwandeln, welche unter Verflüchtigung des Lösungsmittels außerordentlich rasch erhärtet. Chardonnet benützte nun zur Herstellung der sog. Chardonnetseide Nitrozellulose oder Pyroxylin, die in einem Gemische von Aether und Alkohol, im Volumverhältnisse 40 und 60, in Lösung gebracht wird. Das nunmehr erhaltene Kollodium läßt er nach vorhergegangener Filtrierung unter einem Drucke von 8—10 Atmosphären durch ganz feine Haarröhrchen (Kapillaren) in Wasser eintreten; letzteres entzieht dem Kollodium den Aether und Alkohol und bringt die Fadengestalt zum oberflächlichen Gerinnen.

Weiteren unermüdlichen Bestrebungen Chardonnets ist es endlich noch gelungen, eine noch getreuere Nachahmung des Naturproduktes durch die Anwendung von feuchtem, nur 25—30% Wasser enthaltendem Pyroxylin zu erzielen; hierdurch konnte das Naßspinnen in Wegfall kommen und Kunstseide auch auf trockenem Wege erzeugt werden. Das von Chardonnet gewonnene Kunstseidenprodukt ist der echten Seide beinahe an Glanz noch überlegen, hatte aber anfänglich noch den Nachteil der äußerst leichten Entflammbarkeit. Die nächste Sorge war nun, diese unangenehme Eigenschaft der Kunstseide zu beseitigen, was durch eine geeignete Behandlung auch tatsächlich gelungen ist, so daß die Brennbarkeit der jetzigen Kunstseide im allgemeinen auch nicht größer als die von Baumwolle ist. Natürlich blieb Chardonnet nicht lange der einzige, der die von ihm erschlossenen neuen Bahnen wandelte, denn gar bald wurden auch weitere Wege und Erzeugungsmethoden für dieses so effektvoll wirkende Kunstprodukt erspäht und verfolgt. Ein mächtiger Konkurrent wurde Dr. Lehner in Zürich, welcher zur Herstellung künstlicher Fäden eine Mischung von Kopal oder Sandarach, Leinöl, nitrierter Zellulose und ein die Verbrennung verhinderndes organisches Salz benützte. Als Zellulose wird Seidenpapier, Baumwolle und Spinnereiabfälle in Kupferoxydammoniak gelöst, verwendet. Die Konkurrenz Dr. Lehners dauerte jedoch nicht lange, denn aus dem Konkurrenten wurde bald ein Verbündeter, der mit Chardonnet die „Vereinigten Kunstseidenfabriken A. G.“ mit ihrem Sitz in Frankfurt a. M. gründete.

Seit diesem Zeitpunkte wurde die Fabrikation von Kunstseide im großen betrieben und nahm immer mehr Aufschwung. Unendlich viel Mühe und erfinderische Arbeit haben es schließlich dahin gebracht, das so gefährliche Pyroxylin entbehren zu können; denn nach dem Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide von Louis Henri Despeissis bildet die reine Zellulose (Baumwolle, Holzfaser, Stroh etc.), welche in Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) zur Lösung gelangt, das Ausgangsmaterial. Diese Zelluloselösung treibt man durch kapillare Oeffnungen, deren Querschnitt der gewünschten Dicke des Fadens entsprechen. Der austretende Strahl dieser zähen Flüssigkeit tritt in ein chemisches Bad, z. B. verdünnter Salzsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, verdünnter Karbolsäure etc., welches die Zellulose sofort in einen festen Faden verwandelt und gleichzeitig einen Teil des Kupfers und Ammoniaks wegnimmt. Durch ein weiteres Bad in verdünnter Salzsäure wird (durch chemische Einwirkung und durch Osmose) der Rest von Kupfer und Ammoniak entzogen, den so

Digitized by Google

gereinigten Fäden trocknet man nunmehr durch heiße Luft. Die **Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G.**, mit dem Sitze in Elberfeld, welche auch mehrere Zweigniederlassungen — darunter eine modernst eingerichtete und großartig angelegte Fabrik in St. Pölten — besitzen, arbeiten mit dem sog. **Schweizer**schen Reagens (einer wässrigen Lösung von Cuprammoniumhydroxyd).

Im Laufe der Jahre ergaben sich durch unermüdliche Forschungen eine ganze Reihe von Patenten, die teilweise neue Verfahren oder Verbesserungen in der Herstellung, Erhöhung des Glanzes und der Festigkeit der Kunstseide brachten, die alle hier anzuführen weit über den Rahmen hinausreichen würden. Die jüngste und zweifellos interessanteste Errungenschaft auf dem Gebiete der Kunstseidenbereitung ist die Herstellung von Kunstseide aus dem als „**Viskose**“ bezeichneten wasserlöslichen Zellulosexanthogenat, wie sie in den **Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken** in Sydowsaue bei Stettin durchgeführt wird.

Außerdem gibt es noch Verfahren für die Herstellung künstlicher Seide, welche Ausgangsstoffe tierischen Ursprunges oder Pflanzenschleime verwenden, die aber alle nur geringe technische Bedeutung haben. Von diesen wird im größeren Maßstabe wohl nur die Gelatineseide von **A. Millar**, welche unter dem Namen **Vandura-** oder **Vanduaraseide** von einer englischen Gesellschaft in den Handel gebracht wird, erzeugt, doch ist diese trotz ihres niederen Preises bis jetzt den Zelluloseseiden nicht gleichwertig, weil sie besonders im feuchten Zustande nur eine ganz geringe Festigkeit besitzt.

Auch die Verarbeitung der Weichteile von den Seidenraupen in einem bestimmten Lebensalter der Insekten hat man zur Gewinnung der darin enthaltenen gelatinösen Massen versucht. Adam **Millar** in Glasgow hat hierauf ein Patent genommen und Kunstseide erzeugt, die im trockenen Zustande sehr zähe und fest ist und im Gebrauche durch Wasser nicht angegriffen wird.

Was nun die **allgemeinen Eigenschaften** der Kunstseidenprodukte im Vergleiche zur echten Seide betrifft, so wäre zu erwähnen, daß das Kunstprodukt nur wenig dem Naturprodukte nachsteht. Das Aussehen ist beinahe vollkommen gleich, der Glanz täuschend ähnlich, ja selbst den charakteristischen krachenden Griff der Maulbeerseide besitzt die Kunstseide, nur fühlt sie sich etwas härter an, was aber für den Laien nicht zu konstatieren ist. Selbst die Hygroskopizität ist ziemlich die gleiche wie bei echter Seide, nur die Festigkeit und Dehnbarkeit von Kunstseide ist geringer und wurde durch diesbezüglich angestellte Versuche ermittelt, daß die Bruchfestigkeit von Kunstseide etwa 15 bis 20% geringer als die von echter Seide ist.

Allerdings kommt die echte Seide nur äußerst selten mit der ihr von der Natur aus verliehenen großen Festigkeit zur praktischen Verwertung, denn das Verlangen des Publikums nach billiger Seide macht ein starkes Anfärben (Beschweren mit Farbstoff, Chargieren genannt) notwendig, wodurch die echte Seide von ihrer hervorragenden Eigenschaft einen Gutteil einbüßt.

Im übrigen gibt es in der Textilindustrie wieder genug Fälle, wo es weniger auf die Festigkeit als auf den großen Effekt als Materiales ankommt, daher gibt sich für die Erzeugung der Kunstseide ein reges Interesse kund; letztere ist ein vielbegehrter Handelsartikel geworden, namentlich für Posamenten, Besatzartikeln, Litzen, Spitzen, Borden und den diversen Aufputzstoffen in der Damenkleider- und Damenhutkonfektion. Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden wegen ihrer größeren Steifigkeit den aus echter Seide gefertigten sogar vorgezogen.

Die meisten Krawattenstoffe, Kragenschoner etc., für welche früher ausschließlich echte Seide verarbeitet wurde, werden heutzutage aus Kunstseide gefertigt, ja selbst zur Erzeugung von Perücken ist entsprechend gefärbte Kunstseide geeignet.

Außerdem wird durch Verkleben mehrerer Kunstseidenfäden zu einem mehr oder weniger breiten Bande auch ein hochglänzendes, künstliches Stroh, **Seidenstroh** erzeugt, welches für Flechtarbeiten, Damenhüten u. s. w. verarbeitet wird. Durch eine entsprechende Stellung gelangt man schließlich noch zu einem roßhaarähnlichen Fadengebilde, dem sog. **künstlichen Roßhaar**, welches unter den Namen **Sirius** oder **Meteor** in den Handel gebracht wird.

Der Kunstseide öffnen sich von Jahr zu Jahr stets weitere Verwendungsgebiete, der Kunstseiden-Industrie, welche mit Recht ihr Endziel noch nicht als erreicht ansieht, steht daher eine weit größere Zukunft bevor, als sich die ersten Pioniere wohl erdacht hatten.

Ueber die Verwendung und Beurteilung der Seide in der Elektrotechnik

Von Dr. Heinrich Fuchs in Berlin.

Die Seide, das edelste und zugleich unentbehrlichste Faserstoff-Isoliermaterial der Schwachstrom-Technik, wird in dieser Branche fast ausschließlich zur Fabrikation **isolierter Drähte** gebraucht, und zwar zum größten Teil als Isolator auf dem Metalleiter gesponnen, während sie in geringerem Umfange auf den Flechtmaschinen verarbeitet wird zur Umklöppelung gummiisolierter Drähte, wie z. B. bei der Herstellung von Lichtschnüren. In letzterem Fall spielt also die Seide nicht die Rolle des Isoliermateriales, sondern die des eleganten mechanischen **Schutzes** über einer isolierenden Hülle. Verfasser hat diese Einteilung deshalb gewählt, weil je nach dem Verwendungszweck auch ganz verschiedene Anforderungen bezüglich Provenienz und Reinheit an die Seide gestellt werden müssen. — Wenn die Seide nicht direkt als Isolator beansprucht wird, spielt der Reinheitsgrad eine untergeordnete Rolle; die Hauptsache ist, daß die meist zur Umklöppelung verwandten gefärbten oder ungefärbten realen Seiden, z. B. Mailänder, Asiatische Trame und dgl., keine Stoffe enthalten, die Kautschuk angreifen, wie Alkalien, welche durch unsachgemäß ausgeführten Waschprozeß häufig nicht aus der Faser entfernt werden, aber auch Säuren sollen vermieden werden, obgleich sie kaum der Gummiader schaden. Die von den Fabrikanten so sehr beliebte Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, die der Seide einen schönen Glanz und Griff verleiht, kann nicht gebilligt werden; man hat nämlich öfters beobachtet, besonders in feuchten Räumen, daß bei Berührung von seideumklöppelten Leitungen mit Metallen, wie Kupfer und Messing, Oxydationen aufgetreten sind, die man im Volksmund als „Grünspan“ bezeichnet. Es handelte sich in allen diesen Fällen um geringe Mengen freier anorganischer Säure in der Seide, die die Ursache der unangenehmen Erscheinung waren; ferner kann man ohne Schwierigkeiten für das Auge recht gefällige farbige Seiden herstellen mit schönem Glanz, auch ohne Anwendung von Säuren. Auf den Griff und hohen Glanz der Seide soll man in der Technik keinesfalls besonderen Wert legen, speziell dann nicht, wenn mit diesen Aeußerlichkeiten wie in vorlie-

Google

gendem Fall Nachteile verbunden sind, welche Spezialisten überlassen, wenn die Fabrikation der Seidenstoffe, die dem Geschmack der Damen Rechnung tragen muß. An reale Trame stellt man unbedingt die Anforderung, daß der wässerige Auszug neutral reagiert. Bemerkt sei an dieser Stelle, daß einige Firmen auch billige Kunstseiden zur Umklöppelung kautschukisolierter Drähte verwenden. In qualitativer und preislicher Hinsicht unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes und der Deckfähigkeit dürfte gegenwärtig noch kein nennenswerter Vorteil vorhanden sein, so daß die Naturseide vorläufig dieses Absatzgebiet noch behaupten

Ganz anders dagegen gestaltet sich das Bild, wenn die Seide zu Isolationszwecken verwendet werden soll. Selbstverständlich greift man nur dann zu dem teuren Material, wenn alle anderen Ersatzstoffe versagen. Wenn die tierischen und pflanzlichen Faserstoffe, wie Wolle, Baumwolle und Papier wegen ihres geringen Isolationswiderstandes infolge ihrer großen Hygroskopizität unbrauchbar sind, wenn die Kautschukhülle wegen ihrer Dicke nicht angängig ist, wenn der Emailledraht versagt (der übrigens als Spulendraht den seidenumsponnenen fast vollständig verdrängt hat), dann bleibt die Seide mit ihren vorzüglichen physikalischen Eigenschaften allein übrig. Natürlich ist hier nur veredelte Seide gemeint. Rohseiden oder unrichtig behandelte Seiden sind für Isolationszwecke unter Umständen schlechter als gut präparierte Baumwolle. Von einigen Spezialfällen abgesehen, zieht man die wilde, minimale oder auch Tussah-Trame genannte Seide wegen ihrer Dauerhaftigkeit und Beständigkeit gegen chemische und elektrochemische Einflüsse und wegen der Deckfähigkeit ihrer dickeren Faser der realen Seide als Isolator vor, obwohl man bei der Verwendung von Tussah viel mehr Gefahr läuft, unreine Qualitäten zu bekommen, bei deren Verarbeitung man auf einen starken Rückgang der Isolationswerte gefaßt sein muß. — Die Ursachen der schlechten Erfahrungen, die man diesbezüglich mit Tussah gemacht hat, sind zu suchen:

1. in der unsauberen Behandlung der Kokons durch die Chinesen,
2. in der bisher noch ungenügend durchgebildeten und schwierigen Reinigungsmethode der Grège durch die Seiden-Fabrikanten.

Zum Verständnis des Folgenden wird es erforderlich sein, kurz die allgemein bekannte Seiden-Herstellung — speziell die der Tussah Seide — etwas kritisch zu beleuchten.

Die chinesischen Bauern sammeln die Kokons im reifen oder auch manchmal halbreifen Zustand an Hecken und in Wäldern, stecken sie zu Knäueln zusammengewickelt in Jauche oder Düngerhaufen, lassen sie zur Entbastung eine Art Gärung durchmachen und haspeln dann nach einiger Zeit den Faden mit Hilfe von Lehmwasser und Fett, meistens Schweineschmalz, auf ein hölzernes Rad ab. In den Jahren, wo die Seidenernte schlecht ausfällt, nehmen die Chinesen auch allerlei sonstige Erden, vom gepulverten Ziegelmehl an bis zum schwersten blauen Ton, benutzen ranzige Öle, Abfall-Schmieren und scheuen sogar vor direkt ekelhaftem Material zur Beschwerung nicht zurück. In fest gepreßten Ballen von widerwärtigem Geruch kommt nun diese Rohseide zum Verkauf nach den Handelsplätzen. Man kann sich also ungefähr einen Begriff davon machen, wenn hier ein ungleichmäßiges, unreines Produkt in den chinesischen Kleinstädten versponnen wird. Für elektrotechnische Zwecke kommt bekanntlich die Tussah Native (die von den Chinesen auf primitiven Maschinen gesponnene Seide) kaum in Betracht, sondern hauptsächlich nur die Tussah Filature in Frage (das ist die mit europäischen Maschinen in China gesponnene Grège), welche dann in Europa gezwirnt, gewaschen, gefärbt und gesponnen wird. — Der Waschprozeß der Rohseide wird verschieden ausgeführt. Manche Fabrikanten kochen die Trame nur mit Wasser ab, andere behandeln sie zuerst mit Benzin oder ähnlichen Extraktionsmitteln zur Entfernung eines Teiles Spinnfett und waschen nachträglich mit Wasser, wieder andere reinigen mit Lauge oder Seifen, entfernen die Seifen wieder durch Wasser oder neutralisieren das überschüssige schwer mit Wasser ausziehbare Alkali mit geringen Mengen von verdünnten anorganischen oder organischen Säuren. Von der Art des Waschverfahrens hängt die Größe des Waschverlustes ab, der wiederum den Preis der Tussah Trame bestimmt. Leider steht letzterer häufig nicht im Verhältnis zur Qualität im elektrotechnischen Sinne, während die meisten in der Praxis bisher angewandten Wasch-Verfahren haben mehr oder weniger Nachteile und garantieren nicht den höchstmöglichen Reinheitsgrad, der für eine dauernd gute Isolierfähigkeit der Seide unbedingt die Voraussetzung ist.

Die Isolationstechnik wünscht nicht nur von der Tussah, daß sie unbeschwert ist und daß der wässerige Auszug neutral reagiert, also frei von Alkalien und Säuren ist, sondern sie muß verlangen, daß die zu Isolationszwecken zu verwendende Seide keine tierischen und pflanzlichen Fette oder Öle in größeren Mengen enthält, und daß der Gehalt an wasserlöslichen Salzen auf ein Minimum herabgedrückt ist. Die löslichen Salze sind im Faserstoffisoliermaterial, die als Isolatoren in Frage kommen, genau so schädlich wie Alkalien und Säuren. Bei verseilten Leitern geht bei Gleichstrombeanspruchung nicht nur der Isolationswiderstand rasch zurück, verursacht durch die Hygroskopizität der Salze, sondern es tritt in Gegenwart von Feuchtigkeit Elektrolyse ein, speziell an unverzinnten Stellen der Kupferleiter. Sogenannte blanke Stellen treten stets auf und sind unvermeidlich, selbst bei doppelversponnenem Draht. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß selbst die schwächer reagierenden Öl- und Fettsäuren, die von dem schon ranzigen Spinnfett oder aus unreinen Fetten (die mit der Zeit organische Säuren abspalten) herrühren, ebenfalls Oxydationen verursachen, wodurch unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit und des elektrischen Stromes am negativen Pol metallisches Kupfer abgeschieden wird, welches mit der Zeit durch die einzelnen Seidenfasern wächst und zu Kurzschluß führen kann.

Da man die Chinesen von ihrer althergebrachten Seiden-Aufbereitungsmethode nicht abzubringen in der Lage ist, müssen die Seidenfabrikanten sehen, die Beschwerungen, Unreinheiten, verseiften Fette und löslichen Salze, wie z. B. Nitrate, Phosphate und Chloride, die nach Obengesagtem vielfach aus menschlichen oder tierischen Auswurfstoffen stammen dürften, möglichst erschöpfend herauszubekommen. Die Behandlung der Rohseide gestaltet sich doch im Prinzip höchst einfach, wird mancher Chemiker sagen. Man extrahiert das Fett oder kocht die Trame ab mit Alkali, löst die entstehende Seife mit heißem Wasser heraus, neutralisiert den schwer entfernbaren überschüssigen Rest von Alkali mit organischer Säure (Zitronensäure, Weinsäure) und zieht erschöpfend die organischen und anorganischen Salze mit [illegible] Wasser aus, die unlöslichen Beschwerungen gehen dann durch das öftere [illegible] von selbst heraus. Tatsächlich gelingt es, im Laboratorium Tussah Rohseide, die 5,3 % Aetherlösliches und 4,2 % Mineralstoffe enthält, wovon $^1/_3$ wasserlöslich ist, auf oben beschriebene Weise zu behandeln, sodaß nach dieser Prozedur die gut erhaltene, verspinnbare Seide nur noch 1,3 % Fett enthält und 0,98 % Asche, deren wässeriger Auszug nur noch Spuren von Chlorid-Reaktion zeigt. Bekanntlich darf das Fett nicht ganz entfernt werden, weil der Faden sich dann nicht mehr verspinnen läßt. Ebenso verliert auch die Faser beim Versuch,

Digitized by Google

die integrierenden Mineral-Bestandteile aus der Zelle durch intensive Behandlung zu entfernen, die Reißlänge und Dehnung der Trame gehen dabei stark zurück. Alle diese Schwierigkeiten, bei möglichst hohem Einheitsgrad den Faden brauchbar zu erhalten, vervielfachen sich aber bei der fabrikatorischen Abkochung, weil die Grègen sehr ungleichmäßig sind. Fast jedes Kilogramm Rohseide ist eben anders in der Beschaffenheit. Die Behandlung, welche bei einer bestimmten Provenienz einen einwandfreien Reinheitsgrad liefert, ist notwendig in einem anderen Falle zu intensiv gewesen oder hat in einem dritten nicht annähernd ausgereicht. Es muß deshalb in der Praxis streng auf individuelle Behandlung bei der Abkochung Wert gelegt werden. Die Seidenfabrikanten müssen danach trachten, ihre Waschverfahren so zu gestalten, daß die fertige [illegible] Tussah-Trame neutral reagiert, nicht mehr als 1,5—1,8 % Fett enthält (möglichst nur unverseifbares Fett), nicht über 1,5 % Asche aufweist, deren wasserlöslicher Teil ein Minimum darstellt, und keinen Fall aber größere Mengen Salze enthält, die nicht zum Aufbau der Faser gehören. Ein Chlorid-Gehalt, der 0,1 % Chlor entspricht, dürfte noch zu hoch sein. Eine Zahl als zulässiges Maximum wird sich allerdings schwer feststellen lassen, ohne über eine Statistik jahrelanger Beobachtungen zu verfügen. Zweifellos hängt die Menge des Gehaltes an wasserlöslichen Mineral-Bestandteilen innerhalb gewisser Grenzen zusammen mit dem Jahrgang, dem Klima und den Bodenverhältnissen des betreffenden Produktionsortes."

Die Tussah-Trame des Handels entspricht in den weitaus meisten Fällen nicht den Anforderungen, welche die Elektrotechnik an die Seide zu stellen genötigt ist. Diese hat aber das größte Interesse daran, nicht nur eine mechanisch, sondern auch chemisch einwandfreie Tussah zu erhalten; die Seidenindustrie muß daher noch mehr als bisher auf den Reinheitsgrad Gewicht legen und die Waschverfahren zu vervollkommnen suchen. Nur neutrale, unbeschwerte, mineralfetthaltige und salzarme Seide bietet Gewähr für eine dauernde gute Isolation innerhalb gewisser Grenzen, wie sie für besondere Kabel-Konstruktionen unbedingt erforderlich ist.

Der Vollständigkeit halber sei noch einer Seidenqualität Erwähnung getan, die auch ab und zu Verwendung findet zu Isolierzwecken. Das ist die Schappe-Seide, die aber mehr und mehr in den Hintergrund tritt, zumal man an Abfall-Seiden wie Tussah-Schappe noch viel weniger Ansprüche chemischer Natur stellen kann als an Tussah-Trame. Reele Schappe bietet allerdings ein nicht zu unterschätzender [illegible] für reale Trame, aber nur unter der Voraussetzung, daß erstere erheblich billiger im Preise steht; sonst ist die Verwendung derselben unwirtschaftlich.

Die Leser dieser Zeitschrift wird es besonders interessieren, daß Kunstseide bisher von keiner Fabrik isolierter Drähte für Isolierungszwecke gebraucht wird. Frühere Versuche zeigten, daß die Isolierfähigkeit der Kunstseide derjenigen echter Seide viel nachsteht, auch daß der Auftrag dicker wird, ein Moment, das ziemlich schwer in die Wage fällt. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes (Kunstseide ist schwerer) kann das Kunst-Produkt mit der echten Seide auch nicht konkurrieren im Preis und das ist der ausschlaggebende Faktor in der Technik. Wenn die Kunstseiden-Industrie einmal in die Lage kommt, billigere Fabrikate liefern zu können, dann erwacht das Interesse von neuem, Versuche über die Brauchbarkeit anzustellen. Es sind in den letzten Jahren auf diesem Gebiete durch Verbesserung der Verfahren große Fortschritte gemacht worden, vielleicht gibt es jetzt schon gut isolierende Provenienzen; aber die Kardinalfrage bleibt der Preis. Solange das Kunst-Produkt sich auf dem Meter nicht wesentlich billiger stellt, als das Natur-Produkt, erlischt jedes Interesse von vornherein.

Kunstseideabfälle und ihre Verwertung.

Von A. Dulitz.

In fast allen Industriezweigen, besonders aber in den chemischen, hat man mit einer mehr oder weniger großen Menge von Neben- und Abfallprodukten im Betriebe zu rechnen. Während man in früheren Zeiten diesen Produkten, sofern sie sich nicht im eigenen Betriebe direkt wieder verwenden ließen, nur wenig Aufmerksamkeit schenkte und sie oftmals achtlos wegwarf, ist man mit der steigenden Konkurrenz und den sinkenden Verkaufspreisen geradezu gezwungen, Neben- und Abfallprodukte in möglichst gewinnbringender Form abzustoßen und so die allgemeinen Herstellungskosten der Hauptprodukte zu verringern.

Bei den früheren hohen Preisen der Kunstseide, ich denke zunächst an Chardonnet- und Lehner-Seide, und den hohen Gewinnen, den die verschiedenen Fabriken erzielten, spielte es keine große Rolle, ob man pro kg Abfall einige Mark mehr oder weniger erzielte. Nachfrage war nach Abfall, sofern er noch einen einigermaßen langen Faden aufwies, stets. Windereien kauften die Ware gern, wanden die Seide um und machten so aus der manchmal sehr stark zerrissenen Abfallseide, die auch oft, um Farbfehler zu verdecken, schwarz gefärbt wurde, noch brauchbare II. oder III. Ware. Bei den hohen Kunstseidenpreisen konnten ruhig mehrere Mark Windelohn auf 1 kg kommen, und wenn die Fabriken den Abfall an den Händler [illegible] oder direkt darüber verkauften, erzielten die Windereien noch guten Gewinn. Dies änderte sich jedoch, als die Preise für I. Ware stark fielen und II. und III. Ware zu billigen Preisen in großen Mengen von den Fabriken direkt auf den Markt gebracht wurde. Diese II. und III. Ware, die meist nur Farbfehler aufwies, war mit fortschreitender Vervollkommnung der Fabrikation von solcher Qualität geworden, wie früher kaum I. Ware geliefert wurde. Natürlich wurde es da für die Windereien unmöglich, Abfallseide zu II. oder III. Ware zu verarbeiten, wenn die Preise der Abfälle sehr niedrig waren und dieselbe noch von solcher Beschaffenheit war, daß ein geringer Windelohn per kg zu rechnen war. — So kam es, daß jedes kg Abfallseide für die Fabrik einen Verlustposten bildete und auch heute bildet, da die Preise für Abfall manchmal unter den Preisen der Rohnitrozellulose stehen, als Folge der geringen Absatzmöglichkeit dieses Produktes.

Selbstverständlich lief das Streben der Fabriken darauf hinaus, die prozentuale tägliche Abfallmenge zu verringern, aber mit der erhöhten Produktionsmenge wuchs auch die tägliche Abfallmenge und man sah sich gezwungen, entweder selbst Absatzmöglichkeiten zu schaffen, oder durch Angebote größerer Mengen zu niedrigen Preisen andere Industriezweige zu [illegible] einer Verwendung des Abfalls anzuregen. — Das Umwinden der Abfallseide in Lohnwinderei hat heute fast ganz aufgehört. Das liegt außer an den niedrigen

Verkaufspreisen der erzielten II. oder III. Ware an der Art des Abfallproduktes selbst. Man kann hier niemals von einer gleichmäßigen Ware reden, denn abgesehen davon, daß der Abfall jeder Fabrik und jedes Herstellungsverfahrens voneinander verschieden ist, hängt es sehr davon ab, in welchem Fabrikstadium und wodurch der reguläre Faden in seiner Struktur Verletzungen erfahren hat, ob auf rein chemischem Wege, oder ob nur durch eventuelle Unachtsamkeiten der Arbeiter mehr oder weniger viele Fäden des Stranges zerrissen sind. Man kann daher einer Abfallmenge nicht vorher genau ansehen, welche Windearbeit dieselbe erfordern wird und welcher Prozentsatz derselben sich überhaupt zum Winden lohnt. — Die Windereien erlitten denn auch infolge der unsicheren Kalkulation und der mehr gedrückten Preise der umgearbeiteten Ware oft große Verluste, und in manchen Betrieben, in denen das Umwinden in Akkord vergeben war, weigerten sich die Arbeiter direkt, den Abfall zu verarbeiten. — Da also auf die Windereien als Abnehmer nicht mehr zu rechnen war, so war es auch für die Fabriken nicht mehr nötig, ihren Abfall möglichst in Strangform zu bringen, und man schnitt die Seide stets dort von den Maschinen herunter, wo man sah, daß die Ware doch ein Abfallprodukt ergeben würde und sparte so wenigstens weitere Arbeitskosten. Manchen Kunstseidefabriken ist eine eigene Umwinderei angegliedert, in der diejenigen Seidenstränge, die nur eine geringfügige mechanische Verletzung erfahren haben, umgewunden werden, damit solche Ware nicht als Abfallprodukt abgestoßen zu werden braucht.

Als Abfallseide findet man von Glanzstoff- und Viskoseseide kurze und lange Fäden, gezwirnte und ungezwirnte Ware, ja auch oft zusammengeklebte Fäden, während Nitrozellulose-Seide nur in Strangform, wenn auch oft einmal durchschnitten, als Abfallprodukt auf dem Markte ist. Letzteres liegt an dem Fabrikationsprozesse der Nitrozellulose-Seide, welche erst in Strangform die Umwandlung von Nitrozellulose in Zellulose erfährt, und die Fäden vorher, solange sie also noch aus Nitrozellulose bestehen, die Fabrik selbstverständlich nicht verlassen dürfen. Dieses Zwischenprodukt kommt also als Handelsprodukt nicht in Frage und wird einfach nach eventueller Reinigung mit der Nitrozellulosewolle wieder in Lösung gebracht und so dem Fabrikationsturnus wieder einverleibt.

Für den Abfall, der in der Fabrik selbst durch Wiederlösung keine Verwendung finden kann, da er einen anderen Zelluloseabkömmling repräsentiert als der, der ursprünglich in Lösung gebracht wurde, haben sich zunächst die Posamentiererei interessiert; letztere verwenden den Abfall vielfach für geringere Quasten und Troddeln, auch einzelne Fesfabriken gebrauchen kleinere Posten; doch die allgemeine Steifigkeit und Sprödigkeit der Kunstseidefäden haben es bisher nicht möglich gemacht, die reale Seide vollwertig zu ersetzen und hier größere Quantitäten unterzubringen.

Viele Versuche sind mit dem Abfalle in der Papierfabrikation gemacht worden. Man wollte den Glanz des Kunstseidefadens benutzen, um Effekte im Papiere zu erzielen und untermischte den meist gefärbten Abfall mit der Papiermasse oder streute die losen Fäden auf die Papiermasse während ihres Eintrocknens auf der Papiermaschine. Aber um wirklich lohnende Effekte zu erzielen, brauchte man so große Mengen von Abfall, daß das Papier viel zu teuer wurde, und außerdem zeigte sich, daß der Glanz des Kunstseidefadens beim Passieren der Trockenzylinder und Preßwalzen erheblich Einbuße erlitt. Bessere Erfolge hat man mit Abfall beim Zusammenarbeiten desselben mit anderen Textilfasern zu Garnen erzielt. Besonders Wolle und Ramie vertragen vorteilhaft einen Zusatz von Kunstseidefäden, und wird so auch hierin der weit größte Teil der Kunstseideabfälle verwendet. Man zerschneidet den Abfall auf eine Länge von 10—20 cm und läßt denselben alsdann über die Wollkrempel laufen, wobei man die Fäden möglichst in der Längsrichtung der Maschine auffängt. Das resultierende Vlies hält ganz gut zusammen und läßt sich auch leicht auf- und abwickeln. Der Faden verliert jedoch durch das Ziehen und Reißen über seine Elastizitätsgrenze hinaus seinen glatten Charakter, der Faden oder vielmehr die Fadenstücke nehmen alle möglichen Formen an und sind auch nicht wieder in eine gerade Lage zu bringen. Alles Anfeuchten des Abfalles, wodurch ja allerdings beim Reißen ein glatter Faden erzielt werden könnte, führt nicht zum Ziel, da sich dann die Ware um die Walzen der Krempel herumwickelt und sich nicht abheben läßt. Eine geringe Imprägnierung des Abfalles mit wasserlöslichen Oelen hat einigen Vorteil für sich. Der Verlust an Abfall auf der Krempel ist sehr erheblich und kann sich auf 10% und mehr belaufen, wenn die Ware sehr spröde und elektrisch ist. — Je nach der Beschaffenheit des Abfallvlieses läßt man dasselbe mehreremale allein durch eine Streckspinnmaschine laufen, und spinnt schließlich den Abfall mit Wolle allein oder auch unter Hinzufügung von Ramie zusammen und verzwirnt das Garn darauf. Färbt man solche Glanzwolle alsdann mit einem geeigneten Farbstoffe, so nimmt die Kunstseide keine Farbe an und der weiße Kunstseidenfaden hebt sich glänzend von dem farbigen Untergrunde ab; auch weiße Wolle mit gefärbtem Kunstseidenabfall zusammengesponnen gibt schöne Effekte.

Der einzige Fehler solcher Garne liegt in ihrer Haarigkeit. Da die Kunstseidenfäden, wie schon oben erwähnt, sich nicht glatt legen lassen, so stehen sie vielfach borstenartig von der Wolle ab und beeinträchtigen das leichte Verarbeiten solcher Garne mit der Hand, während sie anderwärts wiederum für gewisse Effektartikel, die gleichzeitig eine besondere Völligkeit durch das rauhe Garn bekommen sollen, sich ausgezeichnet auf Maschinen verarbeiten lassen.

Vielfach wird der Abfall auch allein verarbeitet, also nach mehrmaligem Ausspinnen allein verzwirnt. Auf diese Weise erhält man die sog. Chappekunstseide, ein Garn, das im Charakter dem Wollgarne ähnlich, nur natürlich viel glänzender, dabei aber rauher und auch meist viel dicker als solches ist. Man könnte diese Haarigkeit des Garnes sehr mildern, wenn man dasselbe ähnlich stark wie reale Chappeseide zwirnte, aber hierdurch geht der Glanz sehr verloren, und man bekommt eine Ware, die dem Eisengarne sehr ähnlich sieht, aber nur schlechtere Eigenschaften als dasselbe hat und sich teurer stellt. — Der Verbrauch an Chappekunstseide wechselt sehr mit der Mode, hauptsächlich verwendet man dieselbe ähnlich wie Glanzwolle zu wollenen Shawls, Kindermützen, Wintersportartikeln usw. Da aber die Chappekunstseide sehr empfindlich für jede Beanspruchung im feuchten Zustande ist und sich auch nicht färben läßt, es sei denn, daß man den Abfall vor der Verarbeitung färbt, so sind für ihre Verwendungsgebiete enge Grenzen gezogen.

Wenn es gelänge, den Abfall so zu zerreißen, daß man glatte, gerade Fäden erhielte, so würde nicht nur das Absatzgebiet für obige Garne stark steigen, sondern es würde auch die Möglichkeit gegeben sein, den gerissenen Abfall durch Zusammenkleben zu billigen Bast- und Strohfäden zu verarbeiten. — Zum Schluß sei noch ein engl. Patent der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld erwähnt, wonach Kunstseideabfälle in heißer hochprozentiger Ameisensäure gelöst und dadurch eine zu Filmen und Kunstseidefäden direkt neu verspinnbare Formylzelluloselösung erhalten werden soll. Ob hierdurch ein lohnendes Verwendungsgebiet des Abfalles sich ergeben wird, wird die Zukunft zeigen.

Google

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin

(Fortsetzung.)

3. Kasein-Massen.

Kasein (Käsestoff) ist der in der Milch aller Säugetiere in gelöstem Zustande enthaltene Eiweißstoff, der sich auf Zusatz von Salzsäure oder Lab (Kälbermagen) aus dieser Lösung als flockiger Niederschlag ausscheidet. Die mit dem Kasein infolge der erwähnten Behandlung niedergerissenen Fette können nach dem Waschen des Kaseins mit Wasser durch Alkohol und Aether entfernt werden. Das so gewonnene reine Kasein ist unlöslich in Wasser, wird aber von mit wenig Salzsäure oder Alkali versetztem Wasser gelöst. Außer diesem in der tierischen Milch enthaltenen Kasein existiert noch das sogenannte Pflanzenkasein oder Legumin, das sich im Samen der Hülsenfrüchte vorfindet und aus dem ausgepreßten Safte dieser Pflanzenteile durch Säuren oder Lab gefällt wird. Es ist dem Milchkasein bezüglich seiner Eigenschaften sehr ähnlich.

Das Kasein hat nun seit etwa 3 Jahrzehnten zur Herstellung plastischer Massen häufig Verwendung gefunden und bietet uns die Patentliteratur des In- und Auslandes Gelegenheit, die zahlreichen auf die Herstellung derartiger Massen seither gerichteten Vorschläge kennen zu lernen.

Das älteste der hier in Betracht kommenden Verfahren dürfte wohl dasjenige von E. E. Childs in Brooklyn (D. R.-Patent Nr. 32 293) sein, gemäß welchem das in heißem oder siedendem Wasser geknetete und dadurch in einen zähen, klebenartigen Zustand übergeführte Kasein (Käsestoff) mit oder Zusatz von Farb- und Füllstoffen (gemahlenes Elfenbein, Knochen, Porzellanpulver oder dgl.) in Formen gepreßt wird.

Hierbei kann man das in der geronnenen Milch ausgeschiedene Kasein entweder erst durch Behandeln mit heißem Wasser vollständig durch Pressen von der Molke (Lösung von Milchzucker, Milchsäure und Salzen, die bei der Ausscheidung des Kaseins aus der Milch zurückbleibt) oder nur teilweise befreien, in welch letzterem Falle das Kneten des Kaseins in siedendem Wasser vorgenommen werden muß. Die auf vorbeschriebenem Wege erhaltenen plastischen Massen können als Materialien für verschiedene Dekorations- oder Gebrauchsartikel Verwendung finden.

Ferner stellte W. M. C. Callender in London (britisches Patent Nr. 12 375/1890) eine Kasein eine unter dem Namen „Lactite“ in den Handel gebrachte als Zelluloidersatz dienende plastische Masse in der Weise her, daß er das Kasein durch Mischen mit Borax oder Ammoniak oder dgl. teilweise löslich oder gelatinös machte und ihm alsdann in Säure gelöste Mineralsalze (Eisen-, Blei-, Zinn-, Zink-, Kupfersalze), z. B. in Essigsäure gelöstes Bleiazetat einmischte. Die dabei resultierende feste Masse wird stark gepreßt, eventuell zwecks Trocknung erhitzt und in Formen gegossen.

Eine harte knochen- oder zelluloidähnliche Kaseinmasse stellte O. Schönfeld in Berlin (D. R.-Patent Nr. 85 886) in der Weise her, daß er (abgerahmte) Milch auf etwa 60° C. erhitzte, eine beträchtliche Menge Borax zusetzte, alsdann unter Zusatz von Chlorbarium oder einem anderen die Abscheidung des Kaseins aus der Milch bewirkenden Mineralsalz auf etwa 90° C. erhitzte, den erhaltenen Niederschlag auswusch, auspreßte und vor dem Pressen unter Zusatz von Soda oder einem anderen Lösungsmittel für Kasein zermahlte.

G. Miglioretti u. Giacomo Melli (britisches Patent Nr. 1321/1901) erzeugen eine plastische Masse durch Mischen von Kasein und Glyzerin bei 90° Zusetzen von Farb- oder Füllstoffen und Einpressen der Mischung in auf 140—150° erhitzte Formen.

Aus pulverisiertem Kasein, Wasser, Barythydrat und Farbstoff gewinnt ferner John A. Just in New-York (Amerikanisches Patent Nr. 713 309) eine Kaseinmasse. Natriumoxalat und Borax vermischt H. V. Dunham in New York mit dem trocknen Kasein des Handels und erzielt dadurch gleichfalls eine Kaseinmasse (Amerikanisches Patent Nr. 717 085). Später mischte er dem in Essig gelösten Kasein Nitrozellulose bei und gewann auf diesem Wege einen Zelluloidersatz (Amerikanisches Patent Nr. 748 709).

L. Etienne (Französisches Patent Nr. 408 402) erhitzt geronnene Milch und rührt sie dabei um, bis sich eine viskose Masse von kleisterschleimartiger Form bildet, die in Formen gebracht, mit Formaldehyd behandelt und getrocknet wird.

Plastische Massen unter Verwendung von Kasein und Formaldehyd als Bindemittel erzeugt J. Menelk in Deutschbrod (D. R.-Patent Nr. 123 815) in der Weise, daß er die Kaseinlösung zunächst mit einer Harzlösung innig mischt, dann Füllstoffe und endlich Formalin zum Zwecke der Koagulierung des Kaseins zugibt.

Faserstoffe enthält die plastische Masse gemäß dem französischen Patent Nr. 374 883 (Jenpin). Danach wird Wasser, Alkali, Fasermaterial, Oel, Farbstoff und Kasein gemischt und in Formen gebracht. Ferner mischt Morin dem Kasein Trioxymethylen bei, erwärmt gelinde (60°) und formt die erhaltene pastenförmige Masse (Französisches Patent Nr. 388 441).

Lediglich Kasein werden die Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien (D. R.-Patent Nr. 147 994) zur Herstellung plastischer Massen so auf behandeln das getrocknete Produkt vor dem Pressen mit geringen Mengen einer geeigneten Säure (Essigsäure). Die genannte Firma hat ferner vorgeschlagen (Österr. Patent Nr. 19 617), Hartkasein- oder Hartalbuminabfälle dadurch wieder zur Herstellung plastischer Massen brauchbar zu machen, daß man die zerkleinerten Abfälle mit sauren oder alkalischen Lösungsmitteln des frischen Kaseins von beliebiger Konzentration mit oder ohne Druck bis zum Plastischwerden erwärmt, worauf man sie — im ersten Falle entweder in Säuren oder Alkalien gelöst — aus den Lösungen je nach dem Lösungsmittel durch Alkalien oder Säuren fällt. Dem getrockneten Kasein will J. Kothe in Köln-Deutz die für die Herstellung plastischer Massen erforderliche Plastizität dadurch verleihen, daß er das getrocknete Kasein vor dem Pressen mit Wasser erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt (D. R.-Patent Nr. 183 318, französisches Patent Nr. 368 704, britisches Patent Nr. 17 953/1907).

Eine plastische Masse für Reliefablegungen stellen Th. Illy in Hamburg und J. Michael in Berlin (D. R.-Patent Nr. 193 404) in der Weise her, daß sie einem Gemisch von Kasein, Oel, Harz und Farbstoffen Leim und Eigelb zufügen zu dem Zwecke, durch den Leim eine gute Trocknung und Erhärtung der Masse an der Luft zu erzielen und durch den Fettgehalt und die Quellfähigkeit des Eigelbs die beim Trocknen der übrigen Stoffe eintretende Volumenverringerung wieder auszugleichen.

Die Fällung des auf plastische Massen zu verarbeitenden Kaseins aus der Milch nimmt G. V. Frye in Lexington (Ohio) derart vor, daß er die Milch vor dem Zusatz der Säure (Salpetersäure) in einem geeigneten Gefäß der Wirkung eines elektrischen Stromes aussetzt. (D. R.-Patent Nr. 207 016.) Durch diese Vorbehandlung soll die Milch durch Strukturlockerung aufgeschlossen

Digitized by Google

werden, sodaß man kürzere Zeit und eine geringere Menge an Säure zu einer vollkommenen Fällung des Kaseins braucht.

Weiterhin vermischt **Kathe** (D. R. Patent Nr. 201 214) frisch gefällten und getrockneten Kasein oder trockenes Handelskasein mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzinklösung zu einem zähen Schleim, der alsdann mit Wasser oder neutralisierenden Lösungen ausgewaschen wird. Die so erhaltenen Massen lassen sich unter Zusatz von Wasser, Glyzerin oder Alkoholen durch Druck mit oder ohne Erwärmen pressen und mit Formaldehyd härten. Es entstehen so Ersatzmittel für Horn, Elfenbein, Ebenholz, Schildpatt, Hartgummi, Zelluloid. An Stelle der Schwefelsäure oder des Zinkchlorids lassen sich auch in dem zuletzt beschriebenen Verfahren leicht lösliche Chloride alkalischer Erden, der Erden oder Schwermetalle anwenden (D. R. Patent Nr. 216 215, P. Kathe).

Linoleumartig ist die Masse, die man durch Mischen von Eiweiß (Bluteiweiß), Kasein, Kork oder Lederabfällen, Schwefelblüte und Soda nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 19233/1903 (E. V. Clemens) erhält.

Eine besonders für Buchdruckerklischees geeignete Masse gewinnt man nach L. Collardon in Leipzig dadurch, daß man unlösliches Kasein mit sehr geringen Mengen eines Lösungsmittels unter Vermeidung der vollständigen Lösung befeuchtet und mit einem Härtungsmittel gemischt unter Druck und Erwärmung preßt (D. R. Patent Nr. 186 388, französisches Patent Nr. 350 376). Zweckmäßig verwendet man Ammoniak im Gemisch mit Hexamethylentetramin zum Befeuchten des Kaseins. Später (D. R. Patent Nr. 212 927) setzte der genannte Erfinder dem Kasein vor dem Pressen feste saure Salze der Erdalkalien und der Magnesia, die quellend auf Kasein wirken, zu. In erster Linie benutzt er saure phosphorsaure Salze. Weiterhin befeuchtet er das Kasein mit organischen Lösungs- oder Quellmitteln wie Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, Phenol, Naphthol, Benzoesäure, Phenolsulfosäure, Weinsäure, Pyridin oder Anilin (D. R. Patent Nr. 225 134). Zelluloidartige Massen entstehen ferner nach dem Verfahren von J. Stocker und F. Lehmann in Berlin (D. R. Patent Nr. 223 319). Dieses Verfahren besteht darin, daß man aus Agar-Agar oder Seetang gewonnene Gelatinesubstanzen mit Kaseinlösungen kocht und sodann Wachs und Rizinus- oder Mohnöl ansetzt.

Einen Ersatz für (Horn) Gummi [Ebonit], Leder u. dgl. will A. Lateiner (britisches Patent Nr. 16519/1906) schaffen, indem er eine Mischung von Kasein, Gelatine, Magnesiumsulfat, Kalk, Ton, Glyzerin, Korkmehl oder Holzmehl oder dgl. in Formen preßt und trocknet. Zur Herstellung wasserdichter, antiseptischer und chemisch indifferenter Gefäße soll die Masse dienen, die nach D. Porter (britisches Patent Nr. 8184/1909) aus Holzbrei, Talkpulver, harzsaurem Natrium, Kasein und Aluminiumsulfat gewonnen wird. Aus Kasein erhält durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser auf 100° C V. Schulon (britisches Patent Nr. 13 601/1909) einen Brei, der alsdann gepreßt und mit Formalin längere Zeit behandelt wird. Dadurch entsteht eine feste, zur Herstellung verschiedener Gegenstände geeignete kautschukartige Masse.

Gummiähnlich ist das Produkt, das nach der Erfindung von P. St. T. Voigt in Kopenhagen (D. R. Patent Nr. 200 139) dadurch entsteht, daß man in Kaseinmassen in der Wärme Chlorkalzium bildet. Man neutralisiert mit Salzsäure gefälltes Kasein in der Wärme mit Kalziumkarbonat, -hydroxyd, -phosphat oder dgl., dampft das Wasser zum Teil ab und mischt die Masse in einer angewärmten Knetmaschine mit Farbstoffen. Die aus dem erhaltenen Produkt durch Pressen oder Walzen hergestellten Erzeugnisse werden 24 Stunden lang mit Formalin behandelt.

Durchsichtig sind die Massen, die man aus Kasein erhält, wenn man gemäß dem Verfahren A. Spitteler in Prien (Oberbayern) Kaseinlösungen oder ungelösten Kasein in Gegenwart von Wasser mit einem derartigen Ueberschuß von Aetzalkali versetzt, daß eine Abscheidung der undurchsichtigen Teile eintritt, das Kasein dagegen in klarer Lösung erhalten wird, aus der das Kasein nach Entfernung der undurchsichtigen Teile abgeschieden und beliebig weiter verarbeitet werden kann (D. R. Patent Nr. 115 681, britisches Patent Nr. 17657/1899 und österreichisches Patent Nr. 3617, amerik. Patent Nr. 672541). Der getrocknete Niederschlag kann z. B. als Bernstein- oder Jetersatz dienen. Später änderten die Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E. (D. R. Patent Nr. 141 309) das oben beschriebene Verfahren dahin ab, daß sie anstelle der Aetzalkalien kohlensaure Alkalien anwendet, wodurch die endlich erhaltenen durchsichtigen Massen auch in ungefärbtem Zustande erhalten werden.

Eine Reihe von Verfahren betrifft die Herstellung hornartiger Massen aus Kasein. So gehen F. H. Hansen und J. K. Westergaard in Kopenhagen (britisches Patent Nr. 1550/1897) zu diesem Zwecke in der Weise vor, daß sie Kasein zu einem trockenen Mehl oder Pulver verarbeiten und je 7 Teile dieses Pulvers mit 28 Teilen gemahlenen Knochen, Kaolin, Gips, Graphit oder dgl., 2 Teilen Stearin, Paraffin, Wachs oder dgl. und Wasser zu einem steifen Brei anrühren und gleichzeitig auf 90° C erwärmen. Dann wird der Brei bei 10—15 Atm. Druck in heißen Formen gepreßt, die gekühlten Massen werden mit gebranntem Magnesit überstäubt und 2 Tage lang in Wasser aufbewahrt, worauf man sie bei 25—30° C trocknet.

Adolf Spitteler in Prien und **Wilh. Krische** in Hannover führen Kaseinlösungen oder ungetrocknetes lösliches Kasein mittels Salzen oder Säuren in unlösliche Verbindungen über und lassen auf die so erhaltenen Produkte gasförmigen oder gelösten Formaldehyd einwirken (D. R. Patent Nr. 127 942, österr. Patent Nr. 3101). Das so gewonnene Produkt führt die Bezeichnung Galalith.

Die Herstellung einer hornartigen Masse wird nach dem Vorschlage P. Horn in Hamburg in der Weise durchgeführt (D. R. Patent Nr. 153228), daß man getrocknetes Kasein in verdünnter Kalilauge löst und unter Zusatz einer zweckdienlichen Menge Schwefel erhitzt. Auch kann man das Kasein in einer Kalischwefellösung lösen. Die sich dabei ergebende klare Flüssigkeit wird zunächst zur Sirupdicke eingedampft, dann in Platten oder in Formen gegossen und getrocknet oder aber durch Zusatz von Füllstoffen oder Härte- oder Trocknungspräparaten zu Gegenständen aller Art verarbeitet.

Zellulosexanthogenat oder Hydrothiozellulose mischt L. Collardon in Leipzig mit Kasein und macht dann die Zellulose aus ihren Verbindungen frei, wobei auch ein Härten des Kaseins vorgenommen werden kann (D. R. Patent Nr. 174 877, britisches Patent Nr. 22 525/1905, französisches Patent Nr. 359 073). Zur Ausführung dieses Verfahrens geht man z. B. in der Weise vor, daß man zunächst eine möglichst konzentrierte Viskoselösung (20 %ig) herstellt und mit dieser sodann das Kasein vermischt. Man nimmt vorerst nur soviel von Letzterem, daß eine teigige Masse entsteht, und arbeitet die Mischung in Knetwerken durch bei 50—60° C. Dann gibt man immer mehr Kasein während des Knetens zu, bis die Masse nicht mehr durch die Knetwerkzeuge verteilt wird. Beim Durcharbeiten tritt von selbst, besonders wenn die rohe Viskoselösung al-

Digitized by Google

holische Reaktion zeigt eine Temperaturerhöhung an, die durch Wärmezufuhr gesteigert werden kann. Hierauf wird die durchgemischte Masse in Platten oder dgl. durch Walzen usw. gebracht und dann zwecks Beendigung der Verkleisterung auf 100° und darüber erhitzt, wobei gleichzeitig ein Trocknen stattfindet. Dem Kasein kann man auch Zersetzungsmittel (z. B. Zinkchlorid) für die Viskose zusetzen. Die erhaltenen Massen sind homogen, transparent, hart und trocknen langsam.

Zur Fabrikation photographischer Filme und Verbänden dienen in erster Linie die dünnen Blätter, die durch Aufgießen eines Gemisches alkalischer Kaseinlösungen mit Formalin auf Glasplatten usw. und Erhitzen erzielt werden gemäß der Erfindung von A. Schmidt (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin, amerikanisches Patent Nr. 870 689).

Transparente zur Herstellung von Fäden, Häutchen, Blöcken geeignete plastische Massen stellen H. Cathelineau und A. Fleury (D. R. Patent Nr. 185 240 und 185 241, britische Patente Nr. 12 277 und 12 278 v. J. 1905) dadurch her, daß sie Phenol, Kresol, Guajacol, Thymol, Naphthol mit Kasein erhitzen und mit nitrierter Zellulose, Kampfer und Zelluloid, Zellulosederivaten, Terpentin, Azetonöl oder Glyzerin mischen.

F. Thomas in Köln sucht hornartige Massen dadurch in möglichst vollkommener Weise zu erzeugen, daß er das Kasein in verdünnter Säure löst und die erhaltene Lösung nach Zusatz von Formaldehyd eintrocknet (D. R. Patent Nr. 163 818, britisches Patent Nr. 18 128/1905). Er erzielt das gleiche Resultat, wenn er die reine Kaseinlösung für sich eintrocknet und alsdann der Einwirkung des Formaldehyds aussetzt. Das Eintrocknen kann auf Glasplatten erfolgen, und man erhält dann Häutchen von großer Festigkeit, denen man durch Zusatz von Glyzerin Elastizität verleihen kann. Auch kann man Füllkörper, wie Holzmehl, Holz usw. zusetzen.

Unentzündbaren Horn-, Elfenbein-, Schildpatt- und Zelluloidersatzmassen gewinnen R. Desgeorge in Lyon und F. Lebrun in Villeurbanne durch Elektrolyse kochsalzhaltiger Kaseinemulsionen (französisches Patent Nr. 373 756, österreichisches Patent Nr. 34 155, britisches Patent Nr. 23 789/1906, amerikanisches Patent Nr. 863 268). Wendet man hierbei Kupferelektroden an, so wird das Kasein grün, bei Blei- und Aluminiumelektroden wird das Kasein ebenfalls unlöslich, aber es bleibt ungefärbt.

Nach der Erfindung B. B. Goldsmiths in New York (amerikan. Patent Nr. 840 931, britisches Patent Nr. 14 098/1907) erhält man plastische Massen durch Mischen des Kaseins mit einem Phenol oder einer Säure der aromatischen Reihe (α-Naphthol, β-Naphthol, Benzoesäure, Hydrochinon, Pyrokatechin, Resorzin, Salizylsäure) oder mit Harnstoff und Hindurchleiten der Mischung durch mäßig erwärmte Walzen. Dieses Kaseinprodukt soll nach Vorschlag des genannten Erfinders vor oder nach seiner endgültigen Formgebung mit Formaldehyd behandelt werden (Französisches Patent Nr. 418 060, österreichisches Patent Nr. 43 463, britisches Patent Nr. 412/1909). Ein anderes Verfahren Goldsmiths (amerikanisches Patent Nr. 830 493) besteht darin, Kasein mit Zelluloseestern organischer Säuren zu mischen (Viskose).

Ein anderes Verfahren des genannten Erfinders besteht darin, bei erhöhter Temperatur gefälltes Kasein mit Azeton zu mischen, das Gemisch 1/2 Stunde auf 100° im Autoklaven zu erhitzen, alsdann in fein verteiltem Zustande in Wasser zu spritzen, worauf man es endlich noch eventuell mit Formaldehyd behandelt (Französisches Patent Nr. 408 592). Das Kasein kann man mit Vorteil für dieses Verfahren aus der Milch in der Weise gewinnen, daß man die Milch in feinverteiltem Zustande in über 70° C erhitztes Wasser unter Druck einspritzt, das eine geringe Menge einer das Kasein oxydierenden, aber nicht lösenden Substanz (z. B. Salpetersäure) enthält (Französisches Patent Nr. 410 994).

(Schluß folgt.)

Referate.

A. Dulitz. Denitrierung von Nitrozellulosefäden bei der Herstellung von Kunstseide. (Chem.-Ztg. Cöthen 1910, 989.)

Praktisch kann eine Kunstseide mit 0,05% Stickstoff als genügend weit denitriert angesehen werden; 0,1% mehr oder weniger dagegen macht die Ware minderwertig, da diese beim Färben in Streifen [illegible]. Die Denitrierung muß also ganz gleichförmig verlaufen. Die Faser muß möglichst haltbar bleiben und das Endprodukt soll hohen Glanz haben. Nach Autor sind maßgebend für gleichmäßige Aus-Denitrierung: 1. ein gleichmäßiger Nitrierzustand der Fäden mit gleichem Stickstoffgehalt, hergestellt bei gleicher Schrumpfungsart und gleicher Schrumpfungsdauer, 2. ein gleichmäßiger Wassergehalt der in die Denitrierlaugen eingehängten Fäden, 3. eine stets gleiche Menge Denitrierflüssigkeit auf 1 kg Nitrozellulose, 4. eine gleichmäßige Zusammensetzung der Denitrierbäder und eine gleiche Anfangstemperatur derselben, 5. eine gleichmäßige Erwärmung bzw. Abkühlung der Laugen während des Prozesses und 6. eine gleiche Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierflüssigkeit auf die Fäden. — Zur Denitrierung selbst werden Bäder mit Calciumsulfhydrat oder Natriumsulfhydrat in verschiedenen Zusammensetzungen verwendet. Letztere sollen die [illegible], als z. B. Salpetersäure, indem sie mit der Säure getrennt [illegible] beim Einhängen in die Lauge eine lebhafte H_2S-Entwicklung, [illegible] werden die Fasern vor der Denitrierung mit Aethyl- oder Methylalkohol behandelt, so erfolgt eine Quellung, die ein leichteres und schnelleres Eindringen der Denitrierflüssigkeit in das Innere der Faser bewirken soll. Andre Zusätze werden angewandt, um die aus der Nitrozellulose austretenden (HNO_3) Gruppen zu binden, und zwar zu einem [illegible] Oxydation an der Zellulose zu vermeiden. — Zusätze [illegible] ein möglichst gleichmäßig mit der Kollodium-Masse (oder noch besser vorher mit den Lösungsmitteln der Kollodiumwolle) gemischt und wirken dadurch auf die gleichmäßige Durch-Denitrierung. — Auf die Festigkeit der Kunstseide übt die Zeitdauer der Denitrierung einen großen Einfluß. — Die Beendigung der Denitrierung wird durch öfteres Titrieren der Lauge mit Jodlösung festgestellt, nachdem vorher ein für allemal die notwendige Differenz an H_2S-Gehalt zwischen Anfangs- und Endbad durch Versuche festgelegt ist. Mit Rücksicht auf verdunstenden H_2S gibt diese Bestimmung jedoch nur einen sehr oberflächlichen Anhalt. Auch die Bestimmung der richtigen Denitrierung durch Untersuchung der Fasern mit Hilfe des Polarisationsmikroskops gibt nur unvollständigen Aufschluß. Um ganz sicher zu gehen, daß die Kunstseide vollständig denitriert ist, läßt man sie meist über den ermittelten Endpunkt der Reaktion hinaus noch einige Minuten in den Bädern, doch verläuft ein solches Verfahren stets auf Kosten der Festigkeit des Produktes. —s.

A. Dulitz, Bleichen und Trocknen von Nitrozellulose-Kunstseide. (Chem.-Ztg. Cöthen 1911, 189.)

Die aus der Denitrierung kommende Kunstseide hat (auch nach dem Waschen) noch eine schmutzige, meist graugrüne Farbe, die das Produkt unansehnlich macht, zumal selbst der Glanz in diesem Stadium der Fabrikation ungenügend ist; die Ware muß deshalb gebleicht werden. Chlorkalk wird hierzu fast nicht mehr verwendet. Superoxyde (H_2O_2, Na_2O_2, Natriumperborat) greifen die Faser bei nicht zu starker Konzentration der Bleichlauge wenig an und geben ein gutes Durchbleichen, man erzielt einen rein weißen, wenig nachgilbenden Faden; aber diese Superoxyde sind verhältnismäßig teuer und geben der Seide einen etwas harten Griff. Billig und sehr zweckmäßig ist Natriumhypochlorit, das selbst in sehr schwachen Lösungen [illegible] ein reines, fast schneeweißes Produkt erzeugt und den Faden fast gar nicht angreift. Die Bleichlösung wird elektrolytisch aus Kochsalz hergestellt; evtl. setzt man der NaCl-Lösung vor der Elektrolyse Soda oder Türkischrotöl zu. Autor hält es für gut, den in den warmen Denitrierbädern zustande kommenden gequollenen Zustand der Seide auch in den Bleichbädern zu erhalten, und hängt die Seide nach der Denitrierwäsche etwa 1/2 Stunde lang in heiße (60° C) Seifenlösung von Marseiller- oder Mandelöl-Seife. Nach dem einfachen Abtropfen der Seide wird sie (also noch im gequollenen Zustande) in die Bleichflüssigkeit getaucht, wobei ein fast augenblickliches Bleichen der Faser infolge

Digitized by Google

des leichten Eindringens der Bleichlauge in alle Teile der Kunstseide eintrat. Auf das Bleichen folgt das Säuern. Zum Säurebad nimmt man sehr schwache Schwefelsäure (die am billigsten ist) oder Salzsäure (die sich am leichtesten auswaschen läßt und den weichsten Griff erzeugt) oder Salpetersäure (welche einen der Naturseide ähnlichen krachenden Griff bewirkt ähnlich wie Essigsäure). Nach dem Säuern und intensiven Waschen und Trocknen bleibt in der Seide ein schöner weicher Griff zurück, den man noch erhöhen kann, wenn man die Seide nach dem Waschen nochmals kurz durch warme Seifenlauge zieht und dann erst warm schleudert und trocknet. Zum Schlusse wird die Seide entweder [illegible] in Tücher gewickelt oder aber partienweise lose zusammengedreht. Vorteilhaft wird die Ware nach dem Schleudern im nassen Zustande aufgeschlagen, wobei ein leichtes Strecken des Garnes erfolgt, jedoch nur in der Weise, daß die einzelnen Elementarfäden sich in der Zwirnung enger und glatter aneinanderlegen, wodurch später der Eindruck eines höheren Glanzes der Seide hervorgerufen wird. Kalandrieren getrockneter Kunstseide ist schädlich, vor der Denitrierung dagegen übt das Kalandrieren der Nitroseiden einen günstigen Einfluß auf Glanz und Festigkeit des Produktes aus.

Der Trockenprozeß ist von Bedeutung für Griffigkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Produktes. Da die Nitrocellulose-Kunstseide keine reine Zellulose ist, sondern verschiedene Abkömmlinge derselben enthält, so muß verhindert werden, daß durch den Trockenprozeß nicht noch einmal (wie bei der Denitrierung und Bleiche) eine weitere Hydratation bzw. Hydrolysierung der Seide eintreten kann und so die Festigkeit weiter vermindert wird; deshalb sind die bei Baumwollgarnen und Naturseiden üblichen Trockenmethoden hier nicht anwendbar. Vielfach arbeitete man früher in der Weise, daß man die Kunstseide in geschlossenen Trockenschränken bei [illegible]0° C. trocknete unter gleichzeitiger starker Luftzirkulation; letzteres wirkt schädlich. Zur Zeit trocknet man bei 30 bis 40° C. unter mäßiger Luftzirkulation, auch hierbei wurde ungleichmäßiges Verhalten einzelner Partieen in der Färberei beobachtet.

Autor hebt zum Schluß nochmals den günstigen Einfluß des Seifens der Seide auf den Trockenprozeß und die Dauerhaftigkeit des Produktes hervor; die geringe Seifenschicht, welche den Faden umgibt, bildet gleichsam eine Schutzschicht gegen den Lufteinfluß; vor allem erhält solche Seide einen konstanten gleichmäßigen Feuchtigkeitsgehalt.

s.

Paul [illegible]: Ueber die Unterscheidung der Kunstseidearten. (Färber-Zeitung, Heft 21, 1914.)

Die im Handel befindliche Kunstseide läßt sich ihrer Herstellung nach als Nitrozelluloseseide, Kupferoxydammoniakzelluloseseide und Viskoseseide bezeichnen. Zur Unterscheidung der drei Kunstseidenarten, die äußerlich fast vollkommen gleiches Aussehen haben, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Die Anwendung des Mikroskops, das für diesen Zweck in letzter Zeit am meisten empfohlen wird, dürfte selbst bei genauer Kenntnis der mikroskopischen Bilder nicht in allen Fällen völlig einwandfreie Resultate ergeben. Von den chemischen Reaktionen zur Erkennung der Kunstseide sind vor allem folgende drei anzuführen: Süvern empfiehlt zur Bestimmung der Nitroseiden die Diphenylamin-Reaktion. (Süvern, Die künstliche Seide.) Schwalbe erkennt die Nitroseide an ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und benutzt zur Unterscheidung zwischen Kupferoxydammoniak- und Viskoseseide Chlorzinkjodlösung. (Färber-Zeitung 190[illegible], S. 2[illegible]3.)

Diese drei Reaktionen wurden auf eine Reihe verschiedener Kunstseiden bekannter Fabrikation vergleichsweise angewandt. Hierbei ergab die Diphenylaminprobe regelmäßig sichere Resultate, während bei Ausführung der beiden andern Reaktionen es nicht möglich war, stets gleiches Verhalten innerhalb der Kunstseidengattungen zu beobachten. Vielmehr waren bei der Reaktion mit Fehlingscher Lösung einzelne Viskoseseiden den Nitroseiden ziemlich ähnlich, andererseits näherten sich bei der Probe mit Chlorzinkjodlösung sowohl einige Viskoseseiden den Kupferoxydammoniakseiden, als auch das Umgekehrte der Fall war.

Eine neue Reaktion, die, soweit es sich an vorhandenem Material verfolgen ließ, mit Regelmäßigkeit eintritt, wurde nun aufgefunden in dem Verhalten der Kunstseiden beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei bleiben die Nitroseiden anfangs völlig farblos und erst nach 40 bis 60 Minuten ist eine schwach gelbliche Tönung der Flüssigkeit bemerkbar. Die Kupferoxydammoniakseiden nehmen beim Uebergießen sofort einen deutlich gelblichen oder schwach grünlichbräunlichen Ton an, die Flüssigkeit ist nach etwa 40 bis 60 Minuten gelblich bräunlich geworden. Die Viskoseseiden zeigen nach dem Uebergießen sofort eine deutlich rötlichbräunliche Tönung und nach etwa 40 bis 60 Minuten ist die Flüssigkeit rostbraun gefärbt. Nach etwa 10 bis 20 Minuten sind meistens die Fasern gelöst, und nach etwa 2 Stunden ist völlige Verkohlung eingetreten. Die Reaktion kann nur vergleichend mit bekannten Kunstseiden vorgenommen werden.

Zur Ausführung bringt man gleiche Mengen (etwa 0,2 g) der Untersuchungsseide und der Vergleichsseiden (lufttrocken und möglichst gleiche Titer) in kleine, trockene Erlenmeyerkölbchen, die auf weißem Papier stehen, und übergießt so gleichzeitig wie möglich mit gleichen Mengen (etwa 10 ccm) konzentrierter chemisch reiner Schwefelsäure. Man schüttelt einige Male um und beobachtet die sofort eingetretene Färbung der Fasern und das Aussehen der Flüssigkeit während einer Stunde. Die Differenzierung ist meistens nach ungefähr 40 bis 60 Minuten am deutlichsten.

Bei einer vergleichenden Untersuchung der Erzeugnisse verschiedener Kunstseidefabriken wurden folgende Resultate erhalten:

Firma	Färbung der Faser beim Uebergießen mit H_2SO_4	Färbung der Flüssigkeit nach etwa 40 bis 60 Minuten
a) Nitroseiden		
1. Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G., Frankfurt a. M.	fast farblos	ganz schwach gelblich
2. Kunstfädengesellschaft, [illegible] m. b. H., Jülich	fast farblos	ganz schwach gelblich
3. Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Tubize	fast farblos	ganz schwach gelblich
4. Société anonyme pour la fabrication de la Soie de Chardonnet, Besançon	fast farblos	ganz schwach gelblich
5. Societa Italiana della Seta Artificiale, Pavia	ganz schwach bräunlich	schwach gelblich
6. Ungarische Chardonnetseidenfabrik A.-G., Sarvár	fast farblos	ganz schwach gelblich
Silke-Fabriks Akt.-Bolag [illegible] in Schweden	gelblich	schwach gelblich
b) Kupferoxydammoniakseiden		
1. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld	deutlich gelblich	gelblich bräunl.
2. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H., Hanau	schwach gelblich bräunlich	gelblich bräunl.
3. J. P. Bemberg, A.-G., Kunstseidenabteilg. Barmen-Rittershausen	deutlich gelblich	gelblich bräunl.
c) Viskoseseiden		
1. Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke Sydowsaue bei Stettin	rötlich bräunlich	rostbraun
2. Société Générale de la Soie Artificielle par le Procédé Viskose, Alost (Belgien)	rötlich bräunlich	rostbraun
3. Courtauld & [illegible], Coventry (England)	rötlich bräunlich	rostbraun
4. Französische Viskoseseide Ch. [illegible]	rötlich bräunlich	rostbraun

Es gelingt mit einiger Uebung, durch diese eine Probe alle drei Seidenarten gleichzeitig zu erkennen. Weiterhin ist die Reaktion anwendbar bei gefärbten Kunstseidematerialien, die natürlich vorher mit Hilfe von Chlorkalklösung oder Permanganat und schwefliger Säure oder Hydrosulfitlösung vollkommen entfärbt, ausgewaschen und getrocknet werden müssen. Schließlich wurde die Methode auch für die Unterscheidung roßhaar- und strohähnlicher Kunstfäden, wie Meteor, Sirius, [illegible], Sikapan usw. brauchbar gefunden.

Ueber die Synthese des Kautschuks und seiner Homologen. (Von einem ungenannten Autor.) ([illegible] 1910.)

Nach den Harriesschen Arbeiten hält man jetzt den Kautschuk nicht für ein Polymeres eines 1,5-Dimethyl-cyclo-octadiens. Verfasser hält den Kautschuk für ein Gemisch verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei der Aufspaltung der Ozonide erhält man nämlich nicht stets die gleichen Spaltungsprodukte; auch die Bromadditionsverbindungen der verschiedenen Kautschukarten schwanken im Bromgehalte. Die Analysenresultate von reinem Kautschuk passen besser auf die Formel [illegible] als auf [illegible]. Wesentlich leichter als die Synthese von Kautschuk aus Isopren C_5H_8 geht die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen der Formel [illegible]. Man bromiert zum Beispiel Aethylen, läßt dann auf das Aethylenbromid Cyankalium einwirken, reduziert dann das Aethylencyanid mit [illegible] + Alkohol zu Pyrrolidin, dieses dann wieder mit Jodmethyl und Aetzkali zu Pyrrolylen, führt dieses in eine verschlossene Röhre über und erhitzt mäßig, jedenfalls nicht über 100° C. — Der Autor verzichtet auf die Anmeldung eines Patentes, weil die Ingredienzien so kostspielig sind, daß innerhalb der Patentdauer niemals eine lukrative Darstellung von künstlichem Pyrrolylenkautschuk zu erhoffen ist.

Aus dem Chlorschwefeladditionsprodukt und dessen Gehalt an Schwefel und Chlor (gefunden 14,[illegible]% und 18,15%) ergibt sich die Formel [illegible], sodaß wohl in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler abgerundet werden darf auf [illegible]; fünf Wertigkeiten des sechswertigen Schwefels sind also an CH-Gruppen und die sechste Wertigkeit an Chlor gekettet. Schon durch Kochen mit Ammoniak wird aus dem Chlorschwefeladditionsprodukt das gesamte Chlor abgespalten. Der Rückstand enthält 14,3% Schwefel. Dies stimmt auf die Formel [illegible]. Ditmar.

Gerhard Hübener: „Zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Gummiwaren." (Chemiker-Zeitung, Cöthen, XXX[illegible] Jahrg., Nr. 14[illegible], S. 1307—08.)

Hübener hat eine Methode zur Bestimmung des Kautschuks in vulkanisierten Hartgummisorten veröffentlicht, die darauf beruht, daß das vulkanisierte Produkt mit Bromwasser behandelt und darauf die

Google

Menge des vom Kautschuk aufgenommenen Broms gewichtsanalytisch bestimmt und schließlich der Kautschukgehalt aus der Summe von dem angelagerten Brom und dem durch die Vulkanisation an den Kautschuk gebundenen Schwefel, dem Vulkanisationsschwefel, berechnet wird. Letzterer wird seinerseits wieder aus der Differenz von Gesamtschwefel und dem übrigen nicht an Kautschuk gebundenen Schwefel gefunden. Hübener dehnte diese Methode auch auf heißvulkanisierte Weichgummiwaren aus. Die Grundlage zu dieser Arbeit bildete die Weber-Ditmarsche Theorie der Heißvulkanisation. Gegen die Hübenersche Arbeit wurde in dem Werke „der Kautschuk und seine Prüfung" von Hinrichsen und Memmler Bedenken erhoben, da die Webersche Theorie noch keineswegs als sicher gelten kann und Ostwald eine neue Theorie der Schwefeladsorption aufgestellt hat. In dem erwähnten Werk wird auch behauptet, Hübener hätte nicht den Fall berücksichtigt, daß auch schwefelhaltige Stoffe, wie Faktis, Sulfate und Sulfide als Beimengungen vorhanden sind. Durch die Gegenwart derartiger Substanzen, welche in technischen Gummiwaren fast immer zugegen sind, würde die Untersuchung so gut wie undurchführbar sein.

Hübener prüft daher seine Methode nochmals auf ihre Brauchbarkeit bei Vorhandensein gewisser Zusätze nach, indem er eigens zu diesem Zwecke Mischungen mit bestimmten Zusätzen herstellte. Die Resultate seiner Untersuchungen sind nun folgende: Ein Einfluß von Faktis auf die Kautschukbestimmung läßt sich durch die Bromtitration nicht beobachten. Guttapercha und Balata beeinträchtigen die Bestimmung des Kautschukgehaltes auch nicht, indem sie bei der Hübenerschen Arbeitsweise unlösliche Bromderivate bilden. K. D.

H. L. Ferry: „Die Anwendung der Kälte in der Kautschukindustrie." (2. Internationaler Kältekongreß in Wien 6.—12. Oktober 1910.) Ferry bespricht die in England angewendeten Methoden zum Gefrieren der Kautschukblöcke. Die gefrorenen Blöcke werden in feine Blätter geschnitten. Außerdem benutzt man künstliche Kälte zur Wiedergewinnung der verwendeten Naphtha. K. D.

Jean Boutaric: „Beiträge zur Anwendung der künstlichen Kälte in der Kautschukindustrie." (2. Internationaler Kältekongreß in Wien 6.—12. Oktober 1910.) Boutaric will die künstliche Kühlung auch für den Transport der Latex verwenden, ferner für die Reinigung des Rohmateriales und insbesondere für eine schnelle Trocknung. Zum Zwecke der Zerkleinerung des Kautschuks wird flüssige Luft ohnedies bereits angewendet. Auch für die bessere Konservierung fertiger Kautschukprodukte schlägt Boutaric künstliche Kälte vor. K. D.

Bücher-Besprechungen

„Der Kautschuk und seine Prüfung" von Prof. Dr. F. W. **Hinrichsen** und Dipl.-Ing. K. **Memmler**, Ständige Mitarbeiter am Königl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde. Mit 61 Abbildungen. Leipzig, Verlag von S. Hirzel 1910.

Die Frage, ob schon heute ein neues Sammelwerk über den Kautschuk und seine Prüfung ein Bedürfnis war, muß verneint werden. Hinrichsen und Memmler schreiben selbst in ihrem Vorworte, daß die Untersuchungen noch keineswegs als abgeschlossen gelten können und sich eigentlich zur Zeit noch im Anfangsstadium befinden. Es ist vielleicht überhaupt ein Fehler, daß auf dem Kautschukgebiete in letzter Zeit zu viel geschrieben wird und zu wenig geforscht ist; man legt den einzelnen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete heute viel zu viel praktische Bedeutung bei. So knüpfte man die unglaublichsten Hoffnungen an die künstliche Kautschuk-Synthese, die eigentlich uns längst bekanntes in einem neuen Gewande wiederbrachte, nämlich die Synthese des Kautschuks aus Isopren, welche für die Praxis noch vorläufig bedeutungslos ist, obwohl sie wissenschaftlichen Forschern das größte Interesse einflößen muß. Eine etwas kühlere, ruhigere und kritischere Auffassung dürfte der ganzen Sache nur von Nutzen sein. Hinrichsen und Memmler erwähnen in ihrem Vorworte, daß eine wissenschaftliche kritische Zusammenfassung auf dem Kautschukgebiete bisher noch fehlt. Dagegen ist zu bemerken, daß bereits drei kritische Werke des gleichen Inhaltes vorliegen und zwar: Weber „The Chemistry of India Rubber", Ditmar „Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze" und Pontio „Analyse du Caoutchouc et de la Gutta-Percha."

Sehr zu begrüßen ist es, daß das Königliche Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde die Kautschukforschung und Kautschukprüfung energisch in Angriff genommen hat. Es ist kein Zweifel, daß gerade dieses Amt in der Lage sein wird, erhebliche Fortschritte auf diesem Gebiete zu erzielen, da es kraft seiner Organisation in glücklicher Weise chemische, mechanische und physikalische Prüfungen verbindet; gerade die letzteren wurden in der Tat bisher vernachlässigt und sind für die Kautschukprüfung von ganz besonderer Wichtigkeit.

Das Werk von Hinrichsen und Memmler zerfällt in drei Teile und zwar: in einen allgemeinen Teil, in die chemische Analyse und die mechanische Prüfung des Kautschuks. Der Schwerpunkt des ganzen Werkes liegt in der mechanischen Prüfung des Kautschuks, die Memmler geschrieben hat; dieser Teil ist glänzend bearbeitet und das Wertvollste für den Praktiker. Wegen dieses dritten Teils allein sollte jede Gummifabrik das Buch in seine Bibliothek einreihen. Hier finden wir auch wirklich neues auf dem Gebiete, während in den beiden ersten Teilen viel Bekanntes wiedergebracht ist; der dritte Teil enthält zum größten Teile die eigenen Forschungen des Königl. Materialprüfungsamtes.

Ich will im Nachfolgenden eine genaue Inhaltsangabe des Buches geben. I. Teil: Geschichte des Kautschuks, Verwendungszwecke, wirtschaftliche Bedeutung. Vorkommen des Kautschuks, Zusammensetzung des Latex, physikalisch-chemische Untersuchungen Henris, Koagulation, Molekulargröße des Kautschuks im Latex, praktische Ausführung der Koagulation, Produkte der trockenen Destillation, oxydative Spaltung durch Ozon, Synthese des Kautschuks, Stereoisomerie der Guttapercha und des Kautschuks, Zucker, Arbeiten Girards und Maquennes: Dambonit und Bornesit, eiweißartige Stoffe, anorganische Bestandteile des Kautschuks, Untersuchungen von Spence, Harze, Hauptharze verschiedener Kautschuksorten, Untersuchungen Tschirchs, Oxydationsprodukte der Guttapercha, optische Aktivität der Harze, Verseifbarkeit, Jodzahlen, Beziehungen der Harze zum Kautschukkohlenwasserstoff, Arbeiten von Hinrichsen und Marcusson, Beziehungen von Zucker und Eiweiß zum Kautschuk, Ansichten von Henri und Spence. Spezifisches Gewicht, Verhalten gegen Wärme, Löslichkeitsverhältnisse, Quellbarkeit, Untersuchungen von Alexander und Schidrowitz, allotrope Formen des Kautschuks, Klebrigwerden des Rohkautschuks, Diffusion von Gasen durch Kautschuk, Verteilung des Kautschuks zwischen Wasser und Aether nach Versuchen [illegible], Verhalten gegen Elektrizität und Licht, Verhalten gegen Sauerstoff und Ozon, Addition von Chlor, Brom und Jod, Verhalten gegen Salzsäure, Phenolderivate, Einwirkung von salpetriger und Salpetersäure, Verhalten gegen schweflige Säure, Kaltvulkanisation, Theorie Webers, Untersuchungen von Hinrichsen, Meisenburg und Kindscher, Heißvulkanisation, Versuche Webers, Theorie von Erdmann, Versuche von Stern, theoretische Betrachtungen Wo. Ostwalds, Grundzüge der technischen Verarbeitung: Waschen des Rohmateriales, Herstellung der Mischungen, Spreading-Maschinen, Kalander, Patentplatten, Vulkanisationskoeffizient, Zusatzstoffe, Physikalische Eigenschaften, spezifisches Gewicht, thermisches Verhalten, elektrische Konstanten, Gasdurchlässigkeit, chemische Eigenschaften, Verhalten gegen Sauerstoff.

II. Teil: Qualitative Prüfung, Unterscheidung von Kautschuksorten verschiedener Herkunft, Untersuchungen von [illegible], Arbeiten von Hinrichsen und Marcusson, Messung der optischen Aktivität, quantitative Prüfung, Verfahren von Spence, Feuchtigkeitsbestimmung, Ermittlung der acetonlöslichen Anteile, benzinunlösliche Bestandteile, Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, Verfahren von Ditmar, andere indirekte Analysenverfahren, Nitrosit- und Nitrosatverfahren, Bestimmungen des Kautschuks als Tetrabromid nach Budde. Qualitative Prüfung, Analysengang nach Henriques, Extraktion mit Aceton, Extraktion mit Pyridin, Extraktion mit alkoholischer Natronlauge, Unterscheidung verschiedener Kautschuksorten nach Hinrichsen und Kindscher, Ermittlung des spezifischen Gewichtes, quantitative Prüfung, Entnahme der Durchschnittsprobe, Bestimmung der Feuchtigkeit, Bestimmung der acetonlöslichen Bestandteile, Trennung von Harz und Schwefel, Bestimmung der Paraffinkohlenwasserstoffe, Alkoholverfahren, Chloralhydratverfahren, Schwefelsäureverfahren, Bestimmung der mineralischen Zusatzstoffe, Veraschung, unmittelbare Füllstoffbestimmungen, Bestimmung von Antimon- und Quecksilbersulfid, Bestimmung von Faktis, direkte Kautschukbestimmung, Bromidverfahren von Budde und Axelrod, Einwände gegen das Bromidverfahren, Untersuchungen von Hübener, Nitrositverfahren von Alexander, Schwefelbestimmung, Bestimmung des freien Schwefels, Gesamtschwefelbestimmung nach [illegible], Schmelzverfahren von [illegible], elektrolytisches Verfahren von Hinrichsen, Arbeitsweise von Henriques, Bestimmung des anorganisch gebundenen Schwefels nach [illegible], Bestimmung von Sulfid- und Sulfatschwefel, Bestimmung des [illegible]schwefels, direkte Bestimmung des Vulkanisationsschwefels, Ermittlung des Chlors, Bestimmung von Kohlensäure, chemische Prüfungen, Einwirkung chemischer Reagenzien, Verhalten gegen Oxydationsmittel, physikalische Prüfungen.

III. Teil: Arten der Prüfungen. Der Zugversuch mit Weichgummi, Anforderungen an die Probenform und Arten der Probenformen, Erfahrungen mit der stabförmigen Probe, Arbeiten von Memmler und Schob, Einfluß der Stabform auf Bruchfestigkeit und Dehnung, entgegenstehende Schwierigkeiten bei der Einspannung der Stabprobe, Einfluß der Art der Dehnungsmessung, Einfluß der Meßlänge und der Lage der Meßlänge zu den Stabköpfen, Erfahrungen mit der ringförmigen Probe, Hinweis auf ältere Arbeiten (Stévart, Breuil), Herstellung der Ringprobe, Schoppersche Stanzpresse, Arbeiten von Memmler und Schob zur Erziehung moderner Ringproben, Herstellung von Ringproben mittels sich drehenden Schneidmessers, Vorzüge der ringförmigen Probe vor der stabförmigen, Einwände gegen die Ringprobe, Einfluß der Abmessungen des Ringes auf die Versuchsergebnisse verschiedener Ringbreiten, Arbeiten im Königl. Materialprüfungsamt, von Breuil und [illegible], Unterschiede in den Versuchsergebnissen mit gedrehtem und nicht gedrehtem Ring, zweckmäßige Abmessungen der Ringprobe, Proben in Form von Bändern und Schläuchen, Vorschlag von A. Schob zur Prüfung von Bändern und Schnüren, Zusammenstellung von Druckversuchen nach P. Breuil, Stévarts Versuche über den Einfluß der Probenform (gelochte Gummischeiben), zylindrische und würfelförmige Proben,

Digitized by Google

einschlägige Versuche mit Metallen von A. Martens, praktische Winke für Ausführung von Druckversuchen nach Stévart, Maschinen usw. für Zug- und Druckversuche, Maschine von Delaloe, englische Maschine nach C. O. Weber, Dynamometer P. B. von Colland-Paris, neue Maschine von Schopper-Dalén, Maschine von Clayton, Beadle und Stevens, Maschinen usw. für andere Prüfungsarten, Elastochronometer P. B. von Colland-Paris, Prüfungsapparat für Abnutzungsversuche nach A. Martens, Dauerbiegemaschine nach Martens-Schopper, Apparat zur Messung der bleibenden Längung von Ringproben nach Martens-Schopper, Ergebnisse einiger Dauerbiegeversuche nach Martens. Angaben über physikalisch-theoretische Arbeiten: allgemeine Betrachtungen über die Formänderungskurve für Weichgummi, Dehnungskurve, Breuils Prüfungsvorschrift, Versuche von Stévart, Zugversuche, Druckversuche, Versuche von Schiddl und Ingersoll, Definition der Elastizitätsgrenzen, Einfluß der Dehnung auf die Hysteresis, Versuche von Bouasse, Veränderung des [illegible] Verhältnisses durch mehrmals wiederholte Belastung und durch Wärme, Versuche von Schidrowitz, Nachprüfung der Schidrowitzschen Dehnungskurve, Vergleichsmaßstab $\frac{a^2}{r}$, Versuche von A. Schwartz, Hysteresis-Schleifen, Versuche von Memmler und Schob, Einfluß der Belastungsdauer, elastische Nachwirkung verschiedener Gummisorten, Einfluß des Vorstreckens, Versuche von Breuil, Einfluß der Geschwindigkeit, Einfluß mehrmals wiederholter Belastung, Arbeiten von Heinzerling und Pahl, Zugversuche, Druckversuche, Hämmerversuche, Schlußfolgerungen, Arbeiten von K. [illegible]: Schwefelgehalt, Kreidezusatz, Flüchtigkeitsgehalt verschiedener Gummisorten, der Kaltvulkanisation, Zusatz von Magnesia usw., Zusatz von Zinkoxyd, Arbeiten von Breuil: Versuche mit verschiedenen Gummimischungen, Einfluß der Vulkanisation, Arbeiten von C. O. Weber: Einfluß des Vulkanisationsgrades, Hameis und Breuil: Zusammenstellung der gebräuchlichsten Zusätze, Arbeiten über Alterungserscheinungen des Gummis, Arbeiten von Heinzerling und Pahl, Versuche des Kgl. Materialprüfungsamtes nach dem Arbeitsplan von A. Martens über Gonograph und [illegible] mikroskopische Arbeiten mit Kautschuk, [illegible] Arbeiten von K. [illegible]. R. Ditmar.

Das Recht der Zurückbehaltung und Aufrechnung beim gewerblichen Arbeitsvertrag. Von Dr. jur. **Otto Ulitzka**, kgl. Gewerbeinspektor in Köln. — Verlag von Carl Heymanns in Berlin W. 8. — Preis Mk. 2.—

Die Schrift behandelt Streitfragen, die dem sozialen Frieden ernstlich Abbruch zu tun vermögen. Die vom Verfasser mitgeteilten Ergebnisse sind geeignet, eine Vermittlung zu schaffen, welche die berechtigten Wünsche der Arbeiter nach Lohnsicherung Rechnung tragen, daneben aber den Arbeitgeber in die Lage versetzen, die Erfüllung der Vertragspflichten seitens des Arbeiters in ausreichendem Maße sicher zu stellen.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent Nr. 230941 vom 18. 1. 1908. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films sowie künstlichen Roßhaars mittels hochprozentiger Zelluloselösungen. Man [illegible] als Kupferchlorür für sich oder in Verbindung mit anderen Kupferverbindungen, wie Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat, wässeriger Ammoniakflüssigkeit und Zellulose hergestellte Lösungen in ähnlicher Weise. An Stelle von Zellulose lassen sich hierbei auch zellulosehaltige Stoffe, Zellulosehydrat oder Hydrozellulose verwenden. Zusätze von Seidenfibroin, Kasein u. dgl. sind nicht ausgeschlossen, aber nicht vorteilhaft. K.

D. R. Patent Nr. 231153 vom 6. 1. 1909. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. in Aachen. Verfahren zur Herstellung haltbarer spinnbarer Zelluloselösungen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen aus Zellulose und deren Ersatzmitteln, wobei die Auflösung des Zellstoffs u. dgl. in einem aus einem Kupfersalz, Ammoniak und Aetznatron gebildeten Lösungsmittel erfolgt. Bei Herstellung derartiger Lösungen hat sich der Uebelstand herausgestellt, daß sich aus den Zelluloselösungen nach einiger Zeit Kristalle ausscheiden, die einerseits das Verspinnen der Lösung erschweren und andererseits Verluste an Zellulose dadurch herbeiführen, daß ein Teil der gelösten Zellulose bei ihrer Ausscheidung mitgerissen wird, die nicht oder doch nur sehr schwierig wieder nutzbar gemacht werden kann. Auch treten beim Verspinnen einer derartigen Lösung [illegible] häufig Fadenbrüche und Düsenverstopfungen infolge der Entstehung mikroskopisch kleiner Kristalle ein, so daß ein fabrikmäßiges Arbeiten auf diese Weise ausgeschlossen erscheint. Den so gewonnenen Fäden fehlt es an Festigkeit und Glanz. Es hat sich nun gezeigt, daß man diesen Uebelstand vermeiden kann, wenn man das Lösungsmittel vor dem Eintragen der Zellulose u. dgl. [illegible]. Die Kristalle scheiden sich dann sofort aus der Kupferlösung aus und können so leicht daraus entfernt werden. Die von den Kristallen befreite Lösung bleibt trotz der vorherigen Ausscheidung dieser Kristalle genau ebenso gut zur Auflösung der Zellulose u. dgl. und Herstellung einer guten Spinnlösung geeignet und ist bei gewöhnlicher Temperatur dauernd haltbar. Daß die Vermeidung des angegebenen Uebelstandes auf diese Weise möglich sein würde, war keineswegs vorauszusehen, da es sich hier nicht um Ausscheidung der Kristalle aus einer übersättigten Lösung handelt, vielmehr die Kristallbildung in der Zelluloselösung stets eintrat, gleichgültig, ob ein konzentrierteres oder verdünnteres Lösungsmittel Verwendung fand, solange die Lösung überhaupt noch eine für die Verspinnung geeignete Konzentration besaß. Die Ausscheidung der Kristalle beruht, wie festgestellt worden ist, auf einer bei der Herstellung des Lösungsmittels stattfindenden chemischen Umsetzung, und zwar bestehen die ausgeschiedenen Kristalle nach dem Analysenergebnis im wesentlichen aus Glaubersalz. K.

D. R. Patent Nr. 231695 vom 8. 9. 06. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim. Verfahren zur Herstellung einer für die Gewinnung von Kunstseide u. dgl. geeigneten Kupferoxydammoniakzelluloselösung. Es ist bekannt, die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak dadurch zu steigern, daß man in Gegenwart von frisch gefälltem, d. h. ungetrocknetem Kupferhydrat arbeitet. Die Ausführung geschieht, indem man Kupferhydrat mit der zehnfachen Menge von 23prozentigem wässerigen Ammoniak so lange maceriert, bis sich Kupferhydrat nicht mehr löst, dann wird die Zellulose in Portionen eingetragen. Es ist nun gefunden worden, daß dieses Arbeitsverfahren vereinfacht und die Arbeitsdauer erheblich abgekürzt werden kann, indem man zunächst die Zellulose mit wässerigem Ammoniak tränkt, dann Kupferhydroxyd zufügt und das Ganze mechanisch durcharbeitet. 30 kg Baumwolle werden z. B. in einer Mischtrommel mit 500 kg 15prozentigem Ammoniak übergossen und 15 kg Kupferoxyd in Form des Hydrates zugefügt. Nachdem die Trommel geschlossen worden ist, wird [illegible], wodurch innerhalb einer Stunde eine etwa 6prozentige Zelluloselösung erhalten wird. Das Verfahren gestaltet sich insofern einfacher als die bisher übliche Arbeitsweise, als die portionsweise Zugabe eines der Agentien wegfällt, so daß besondere Vorkehrungen zur Verhütung von Ammoniakverlusten dadurch überflüssig werden. K.

Britisches Patent Nr. 30510/1909. Justus Hermann Carl Gebauer in Charlottenburg. Herstellung künstlicher Seide. Man behandelt Kokonabfälle mit Kautschuk und Eiweiß und läßt die Koagulation des Eiweißes durch Wasserdampf unter Druck vor sich gehen, womit man gleichzeitig die Vulkanisation des Kautschuks verbindet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 43610. Henri Fallot und [illegible] in Verviers (Belgien). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von glänzenden künstlichen Seidenfäden aus Zellulose oder anderen Textilstofflösungen. Die Fäden werden nach dem Austritt aus den Spinndüsen unter fortgesetzter Ausstreckung der Einwirkung einer Anzahl an Stärke immer mehr abnehmender Fällbäder ausgesetzt und an letzter Stelle mit reinem Wasser ausgewaschen. Dadurch wird die Feinheit und Festigkeit der Fäden erhöht. Die Vorrichtung besteht aus mehreren mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit sich drehenden Walzen, die in die Fällflüssigkeiten enthaltende Becken eintauchen und mit letzteren voneinander verschiebbar angeordnet sind. K.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b).

Französisches Patent Nr. 412009. S. Antoine Digan und F. M. [illegible] in Frankreich. Verfahren und Vorrichtung zum Pressen plastischer Massen. Zum Pressen von Horn und ähnlichen Stoffen wird eine fahrbare Hilfspresse benutzt, deren Platten je nach Bedarf geheizt oder gekühlt werden können. Diese Hilfspresse wird, nachdem sie gefüllt wurde, unter eine hydraulische Presse gebracht, wo die Platten, zwischen denen sich das Horn befindet, in der erforderlichen Weise gegeneinander gepreßt werden. In dieser Stellung werden die Preßplatten der Hilfspresse festgestellt. Nunmehr entfernt man die hydraulische Presse, fährt die Hilfspresse zur Seite und läßt das Material unter Druck stehen, eventuell bei gleichzeitiger Abkühlung. Während dieser Zeit steht die hydraulische Presse für weitere Arbeiten mit einer anderen fahrbaren Hilfspresse zur Verfügung. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 46083. Rudolf [illegible] & Söhne in Wien. Verfahren zur Herstellung von Zigarren- und Zigarettenspitzen, Schmuckgegenständen, Perlen, Knöpfen u. dgl. aus Preßbernstein und Kopal. Der Preßbernstein wird in Stäben, von welchen jeder dem Umriß eines oder mehrerer herzustellenden Gegenstände entspricht, gegebenenfalls bereits durchgebohrt, in geschlossenen ein- oder mehrteiligen Formen, welche den Luftzutritt nicht gestatten, auf Temperaturen erhitzt, welche ihn preßfähig machen, ungefähr von 150° C. und [illegible] in Form eines entsprechenden Preßdruckes, z. B. etwa 200 kg per qcm unterworfen und unter Druck erkalten gelassen. Das Verfahren läßt sich mit demselben Erfolge auch für Kopal anwenden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 46084. Zusatz zum Patent Nr. 46083. [illegible] & Söhne in Wien. Verfahren zur Herstellung von Zigarren- und Zigarettenspitzen, Schmuckgegenständen, Perlen, Knöpfen u. dgl. aus [illegible] und Kopal. Die Erhitzung des Rohmaterials [illegible] wird auf eine Temperatur von über 200° C. getrieben, da bei einer niedrigeren Temperatur gepreßte Stücke, wenn sie auf die Biegetemperatur erhitzt werden, ihren ursprünglichen Querschnitt

Digitized by Google

wieder annehmen. Zum Pressen von gemahlenem Preßbernstein wird die Form, bevor das Rohmaterial (das vorgewärmt sein kann, etwa durch Eintauchen in eine heiße Flüssigkeit) eingelegt wird, auf eine solche Temperatur vorgewärmt, daß das eingelegte Material rasch die Pressungstemperatur annimmt und sofort gepreßt werden kann. Zweckmäßig wird etwas mehr Material eingebracht, als zum Füllen der Form nötig ist, damit der erforderliche Preßdruck (etwa 200 bis 400 kg pro qcm) erreicht wird, bevor die Formteile geschlossen sind. K.

D. R.-Patent Nr. [illegible] vom 3. 3. 1909. Hans Wolther in Cöln. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, in großer Hitze nicht erweichenden Masse. Man bringt 80 Teile langfaserigen reinen Asbest, 10 Teile Talkmehl, 20 Teile feinsten Flockengraphit und 40 Teile gemischte Oele mit höchstem Flammenpunkt in erhitztem Zustande in eine Mischmaschine und mischt das Gemenge dort innig durch bis zum Erkalten. Sodann gibt man die Masse in eine Rösttrommel und arbeitet sie bei 200° C. solange durch, bis der in der Masse noch enthaltene Rest der Oele sich mit den trockenen Teilen der Mischung gleichmäßig und vollständig verbunden hat, so daß eine krümelige Masse entsteht. Hierauf werden 150 Teile eines Kompositionsmetalles in Tropfenform mit einem zähen klebrigen Fettgemisch von hohem Flammpunkt in einer rotierenden Trommel vermischt, so daß jedes einzelne Metallkorn einen Ueberzug erhält. Diese Metallkörnchen werden sodann mit der oben angegebenen Masse wiederum in eine Mischmaschine eingegeben und so lange gemischt, bis eine gleichförmige Verteilung des Metalles mit den übrigen Stoffen erzielt ist. Alsdann ist die Masse gebrauchsfähig und stellt ein Material dar, das für Stopfbüchsenpackungen sehr geeignet ist. K.

D. R.-Patent Nr. 231 23[illegible] vom 29. 4. 1909. Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. E. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha u. dgl. aus rohen Handelswaren. Zusatz zum Patent Nr. 195 230. Zum Zwecke vollständiger Herauslösung von Eiweiß-, Schleim-, Farb- und Bitterstoffen und der Erzielung hellgefärbter Trennungsprodukte werden bei der Extraktion der Rohgummisorten mit Anilin und seinen Homologen sowie Substitutionsprodukten den Extraktionsflüssigkeiten alkalische oder erdalkalische Laugen zugesetzt. Z. B. wird der Saft von Palaquium Leiocarpum oder anderer Palaquiumarten, der im Handel [illegible] Gutta-soh, oder [illegible] genannt wird, mit der doppelten Menge Anilin und [illegible] verdünnter Natronlauge zwei Stunden lang gekocht und die ungelöste reine Gutta von den gelösten Bestandteilen (Harze, Eiweißstoffe usw.) durch Filtration getrennt. Mit der im Extraktionsapparat verbleibenden Gutta kann man diese Behandlung so oft wiederholen, bis das Endprodukt genügend hellfarbig und harzfrei ist. Nach drei- bis viermaliger Extraktion ist der Harzgehalt auf 1–[illegible]% gesunken und hat die Gutta eine hellgraue Farbe angenommen. Die extrahierte Gutta wird durch Wasserdampf eventuell unter Druck von dem anhaftenden Extraktionsmittel befreit, das sich mit dem Wasserdampf verflüchtigt und aus dem Kondensat wieder gewonnen werden kann. K.

Wirtſchaftliche Rundſchau

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld. Nach dem Geschäftsbericht brachte das abgelaufene Jahr ein Weichen der Preise bei Hemmungen in dem Absatz. Es ergab sich ein Fabrikationsertrag von Mk. 7[illegible] (i. V. Mk. [illegible]), ferner ein Effektengewinn von Mk. [illegible] (Mk. 82 250) und ein Ertrag auf Zinsen- und Bankspesenkonto von Mk. [illegible] (Mk. 927[illegible]). Außerdem stehen Mk. 2[illegible]927 (Mk. 2[illegible]) Vortrag zur Verfügung. Die Betriebsunkosten beanspruchten Mk. [illegible]200 552 (Mk. 3[illegible]), die Generalunkosten Mk. 602[illegible] (Mk. 631 689). Die Abschreibungen erfordern Mk. 7[illegible]515 (Mk. 1[illegible]325), wobei zu berücksichtigen ist, daß auf Kraftanlage, Fabrikationsanlage, Modelle, Utensilien, Werkzeuge und Bahnanschluß rund 100 pCt., auf Grundstücke und Gebäude [illegible] pCt. amortisiert wurden. Der Reingewinn beträgt Mk. [illegible] (Mark 3 098 730), die Dividende bekanntlich wieder [illegible] pCt. Der Spezialreserve fließen Mk. 500 000 (wie i. V.) zu, Tantiemen und Gratifikationen beanspruchen Mk. 567 082 (Mk. 403 803). Diese Position hat also eine neue erhebliche Steigerung erfahren. Der Vortrag steigt auf Mk. 405 [illegible]. Durch die neuen Zuweisungen erhöhen sich die Reserven (einschließlich Delkrederekonto und Vortrag) auf Mk. [illegible] Mill. bei Mk. [illegible] Mill. Aktienkapital. Für das neue Elberfelder Geschäftshaus und die übrigen Neubauten etc. wurden im Berichtsjahre Mk. 1.28 Mill. (Mk. 0.17 Mill.) aufgewendet. Von den der Gesellschaft nahestehenden Unternehmungen erhöhte die Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik Akt.-Ges. ihr Kapital von Kr. 2½ Mill. auf Kr. [illegible] Mill., von den neuen Aktien übernahm Elberfeld Kr. 300 000. Die Anlagen der British Glanzstoff Manufacturing Co. Ltd. seien fertiggestellt, die Fabrikation sei aufgenommen. In der Bilanz erscheinen die Kreditoren mit Mk. [illegible] Mill. (Mk. 0.7[illegible] Mill.), andererseits werden ausgewiesen u. a. Kassa mit Mk. [illegible]846 (Mk. 35[illegible]), Wechsel mit Mk. [illegible] (Mk. 0.12 Mill.), Effekten mit Mk. 3.2[illegible] Mill. (Mk. 2[illegible] Mill.), Bankguthaben mit Mk. [illegible] Mill. (Mk. 2.47 Mill.). Die Rohmaterialien sind mit Mk. [illegible] Mill. (Mark [illegible] Mill.), das Fabrikations- und Warenkonto mit Mk. 1.55 Mill. (Mk. [illegible].95 Mill.) bewertet. Bei Debitoren standen Mk. [illegible] Mill. (Mk. 2.31 Mill.) aus. In das neue Geschäftsjahr trat das Unternehmen mit einem erheblichen Auftragsbestand ein. (Frankf. Ztg.)

Continental-Caoutchouc- und Guttapercha-Compagnie, A.-G. in Hannover. Der Abschluß für 1910 ergibt einen Rohgewinn von 2763[illegible] Mk. (i. V. 2000 61[illegible]). Abschreibungen, Abzug der vertraglichen Gewinnanteile und Belohnungen sowie Abstellungen von [illegible] Mk. ([illegible] Mk.) für Verluste auf Außenstände einschließlich [illegible] Mk. (211 156 Mk.) Vortrag einen Reingewinn von [illegible]897 Mk. ([illegible] Mk.). Davon sollen für die Beamten- und Arbeiterzwecke 320 000 Mk. (210 000 Mk.) verwandt sowie der Rücklage zur Abrundung auf [illegible] Mk. [illegible] Mk. (181 [illegible]) und dem Gewährleistungsbestand 600 000 Mk. (der Sonderrücklage [illegible]500 Mk. und dem Sicherheitsbestand 300 000 Mk.) überwiesen werden. Ueber die Verwendung der verbleibenden [illegible] Mk. ([illegible] Mk.), von denen u. a. eine Dividende von [illegible]% (40%) bezahlt werden soll, will die Verwaltung in der Hauptversammlung ihre Vorschläge machen. Die Dividende würde 4 050 000 Mk. (1 400 000) erfordern. Wie der Geschäftsbericht ausführt, ist das Berichtsjahr gekennzeichnet durch die Schwankungen des Rohgummimarktes, Schwankungen, wie sie in gleicher Höhe und [illegible] kein früheres Jahr gebracht hat. Die Gesellschaft war in der angenehmen Lage, zu höchsten Preisen nicht kaufen zu müssen, sie habe vielmehr einen verhältnismäßig günstigen Durchschnittspreis ihren Berechnungen während des ganzen Jahres zugrunde legen können, wenngleich die Steigerungen sich gegen 1909 auf Millionen beliefen. Es war sehr schwer, für die bedeutenden Mehraufwendungen einen Ausgleich in den Verkaufspreisen zu finden. Erst mit aller Mühe gelang es, in Uebereinstimmung mit dem Wettbewerb die Preise derart zu erhöhen, daß ein angemessener Nutzen blieb, natürlich unter Zugrundelegung der außerordentlich günstigen Einstandspreise für die Rohware. Die Beteiligung an der Kautschukunternehmung im brasilischen Urwaldbezirk habe wieder ein befriedigendes Ergebnis gehabt. Das außerordentlich günstige Ergebnis des Berichtsjahres sei weiter den bedeutenden Erfolgen zuzuschreiben, welche die Gesellschaft wieder mit ihren Erzeugnissen gehabt habe, sowie auf den erheblichen Verbesserungen der Herstellungsmethoden. Die Beschäftigung war derart stark, daß die Anlagen das ganze Jahr voll in Betrieb waren, ja sogar Nachtarbeit nötig war. Der Wert der versandten Waren war größer als je zuvor. Infolge der Kapitalserhöhung ist die Gesellschaft in der Lage gewesen, auch während der Zeit, in der sich die Rohgummi-Lagerbestände um viele Millionen erhöht hatten, mit verhältnismäßig geringem Bankkredit auszukommen. Im Interesse der in Aussicht zu nehmenden weiteren Vergrößerung der Anlagen hat die Gesellschaft trotz hoher Preise den Grundbesitz erheblich vergrößert. Sie erhielt durch die Neuerwerbungen solch bedeutenden Besitz, daß voraussichtlich eine lange Reihe von Jahren dazu gehören werde, ehe er vollständig ausgenutzt werde. Die Beteiligungen bei den von dem Unternehmen ins Leben gerufenen Aktiengesellschaften haben befriedigende Ergebnisse geliefert. Die Betriebsmittel betrugen Ende des Jahres [illegible] Mk. (25 [illegible] Mk.), denen an schwebenden Schulden [illegible]535 [illegible] (864[illegible]480 Mk.) gegenüberstehen. Sie haben sich nach dem Bericht trotz des außerordentlich gesteigerten Umsatzes und trotz der hohen Rohgummipreise infolge der Kapitalerhöhung als ausreichend erwiesen, so daß die Gesellschaft am Jahresschluß ein Bankguthaben von [illegible]35 Mk. (0 M.) besaß. Die Vorräte an Rohgummi sind mit [illegible] Mk. (2 221 373 Mk.) bewertet. Im laufenden Jahre war der Geschäftsgang bis jetzt durchaus befriedigend. Die Rohgummipreise seien allerdings wieder außerordentlich gestiegen, der Vorstand hofft jedoch, daß es ihm möglich sein wird, wieder ein befriedigendes Ergebnis zu erzielen.

Asbest- und Gummiwerke Calmon. In der kürzlich stattgehabten Sitzung des Verwaltungsrates wurde die Bilanz für das Geschäftsjahr 1910 festgestellt. Dieselbe weist einen Gewinn von Kr. 3[illegible],153 (gegen Kr. 305 8[illegible] i. V.) aus, wobei zu bemerken ist, daß das Aktienkapital inzwischen von Kr. 1,600,000 auf Kr. 2,[illegible] erhöht wurde. Es wurde beschlossen, hiervon Kr. 200,71[illegible] (Kr. 2[illegible]5,056) zu Abschreibungen zu verwenden. Der Verwaltungsrat wird der Generalversammlung vorschlagen, hiervon Kr. 120 000 als [illegible]proz. Dividende ([illegible] Prozent i. V.) an die Aktionäre zu verteilen, Kr. 30 000, wie im Vorjahre, in den ordentlichen Reservefonds zu legen und den Rest von Kr. 23,653 auf neue Rechnung vorzutragen.

Hannover. Der Aufsichtsrat der Continental Caoutchouc und Guttapercha Compagnie hat beschlossen, für das Geschäftsjahr 1910 nach großen Abschreibungen und Rückstellungen die Verteilung einer Dividende von 45% (gegen 40% i. V.) bei der Generalversammlung in Vorschlag zu bringen.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vormals Wacker Akt.-Ges. in Nürnberg. Der Abschluß für 1910 ergibt einschließlich 21 [illegible] M. Gewinnvortrag einen Bruttogewinn von 302 857 M. (i. V. 136 121 M.). Nach 80 398 M. (i. V. [illegible]420 M.) Abschreibungen verbleiben 22[illegible] M. (i. V. 94 706 M.) Reingewinn, woraus der Aufsichtsrat vorschlägt, 10 000 M. für die Talonsteuer und die Gebührenäquivalentreserve zurückzustellen, 13 (i. V. 5) pCt. Dividende auszuschütten und 46 379 M. vorzutragen.

Nürnberg. Die Generalversammlung der Bayerischen Zelluloidwarenfabrik vormals Wacker Akt.-Ges. setzte die Dividende auf [illegible] pCt. fest. Die Verwaltung erklärte die Aussichten des neuen Geschäftsjahres als günstig. Die Umsätze der ersten beiden Monate hielten sich auf der vorjährigen Höhe. Der Einlauf neuer Aufträge ist befriedigend. Auf der Leipziger Messe werden in Neuheiten gute Abschlüsse erwartet.

Digitized by Google

Dresden. Die Deutsche Kunstleder-Akt.-Ges. in Kötitz bei Coswig hat das Jahr 1910 mit einem Gewinn von 471 728 M. (im Vorjahre 353 [illegible] M.) abgeschlossen; die Verwaltung schlägt eine Dividende von 10% (i. V. 8%) vor bei einem Gewinnvortrag von 44 528 M. (i. V. 31 958 M.). — Die Aktien der Gesellschaft sollen an der Berliner Börse zur Einführung gelangen.

Deutsche Kunstleder-Aktiengesellschaft in Kötitz. Der Aufsichtsrat beschloß, der am 8. April abzuhaltenden Generalversammlung nach sehr reichlichen Abschreibungen und Rückstellungen aus dem einschließlich des Vortrages 171 728 Mk. (gegen 353 [illegible] Mk.) betragenden Gewinn eine Dividende von 10% (gegen 8% i. V.) vorzuschlagen und 11 827 Mk. (gegen 31 955 Mk.) auf neue Rechnung vorzutragen.

Norddeutsche Gummi- und Guttaperchawarenfabrik vorm. Fonrobert & Reimann in Berlin. Das Geschäftsjahr 1910 schließt mit einem Rohgewinn von 3186 M. (i. V. 15 005 M. Reingewinn) ab, der einschließlich 13 958 M. Vortrag zu Abschreibungen verwendet wird. Außerdem wird die Neubaurechnung von 16 000 M. zu Abschreibungen verwendet. Eine Dividende gelangt somit nicht zur Verteilung. Da die Neubauten und Anschaffungen nunmehr beendet sind, ist das Neubaukonto in Höhe von 16 000 M. zur Auflösung gelangt, so daß im ganzen in diesem Jahre [illegible]68 M. abgeschrieben werden. Das schlechte Resultat ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Es liefen mit grossen Abnehmern eine Reihe von Abschlüssen, für welche der Rohgummi teilweise zu dem im Jahre 1910 enorm hohen Preise nachträglich eingedeckt werden mußte. Ferner verursachte der in den Monaten Juli bis September sechs Wochen währende Arbeiterstreik Verluste, deren ziffernmäßige Höhe erst durch den Abschluß zum vollen Ausdruck kam.

Germania Linoleum-Werke Akt.-Ges. in Bietigheim. Der Rechenschaftsbericht für 1910 zeigt nach Abschreibungen von 271 13[illegible] Mark einen Reingewinn von 300 200 M. Davon sollen 8 pCt. Dividende auf das 3 Millionen M. betragende Aktienkapital verteilt und nach Reservestellung von 30 000 M. [illegible]200 M. vorgetragen werden. Im Bericht weist die Verwaltung u. a. auf die wesentlichen Preiserhöhungen der Rohmaterialien und ferner darauf hin, daß die heutigen Verkaufspreise nicht im Verhältnis zu den heutigen Einstandspreisen stehen. Wie sich der Leinölmarkt und die Preise der übrigen Rohmaterialien im laufenden Jahre gestalten werden, sei zurzeit völlig unklar und es sei deshalb auch nicht möglich, über die Aussichten für das laufende Jahr etwas vorherzusagen.

A. Hagedorn & Co., Zelluloid- und Beinwarenfabrik A.-G., Osnabrück. Das Geschäftsjahr 1909/10 erbrachte nach 114 983 (i. V. 81 523) M. Abschreibungen einen Reingewinn von 126 [illegible] ([illegible]) M., aus dem 8 (5) Proz. Dividende auf 1 Mill. M. Aktienkapital zur Verteilung gelangen sollen. Der Gesamtumsatz habe sich um ungefähr 30 Proz. gehoben. Die zufriedenstellend arbeitenden Anlagen werden infolge der stetig steigenden Aufträge vielleicht innerhalb einer kurzen Frist eine Erweiterung erfahren müssen. Die vorjährigen 44 000 M. Hypothekenschulden bestehen nicht mehr und die schwebenden Schulden wurden von 558 [illegible]50 auf 181 649 M. zurückgesetzt durch die Aufnahme einer Anleihe in Höhe von 400 000 M. Auf der anderen Seite sanken die Außenstände von 318 612 auf 221 848 M. Die Vorräte sind mit 591 818 (396 419) M. bewertet. An Rücklagen werden nur 38 600 M. ausgewiesen.

Hamburg. Unter der Firma Gummiindustrie [illegible] G. m. b. H., wurde hier eine Gesellschaft mit 800 000 M. Kapital gegründet, in der besonders die Regenerierung von gebrauchtem Gummi betrieben wird.

Die Kunstseidefabriken von Tubize erzielten während des abgelaufenen Jahres einen Rohgewinn von 3 [illegible]000 Fr. (3 365 458 Fr. im Vorjahre), woraus eine Dividende von 7,50 Fr. pro [illegible] Vorzugsaktie resp. 88 Fr. pro 1/10 Stammaktie wie im Vorjahre verteilt wird.

Borold Ltd., London. Unter diesem Namen ist mit einem nominellen Kapital von 150 000 Lst. 7proz. kumulativer Vorzugsaktien und 100 000 Lst. Stammaktien in London eine Gesellschaft gegründet worden, als deren Hauptaufgabe die Herstellung von Borold (für unverbrennbare Kinematographen- und Photographenfilms) und die Herstellung von künstlicher Seide bezeichnet wird. Die zur Fabrikation notwendigen Patente wurden übernommen von Herrn Baron Borzykowski bezw. seinen Gesellschaften, der Photochemie G. m. b. H. (Stammkapital 120 000 M.) und der Bombor Syndicate Ltd. Im Direktorium sitzen außer diesen Herren u. a. zwei Vertreter der North British and Mercantile Insurance Company sowie der Präsident der Omnium Insurance Company. Von den 150 000 Lst. Vorzugsaktien sind 47 000 Lst. von den Verwaltungskreisen übernommen, 83 000 Lst. werden zu pari nunmehr angeboten. Auf weitere 88 000 soll den Zeichnern eine Option innerhalb eines Jahres eingeräumt werden und die restlichen 25 000 M. in Reserve gehalten werden. Von den Stammaktien sind 138 000 Lst., zusammen mit 15 000 Lst. in Bar als Bezahlung an den Vorbesitzer gegangen, während 12 000 Lst. Shares noch im Portefeuille bleiben. Die Fabrikation soll in Berlin bei der Photochemie G. m. b. H. stattfinden.

Die Société anonyme Loréid in Paris hat die Herstellung von künstlichem Leder aufgenommen; das Fabrikat besteht aus Wolle-, Baumwolle-, Jute-, Asbest-Gewebe oder Papier mit einem Ueberzug von Zellulose enthaltendem Firnis.

Neugründungen. In England wurde mit einem Kapital von 5000 £ die Walters Non-Inflammable „Celloilite" Ltd. gegründet zur Herstellung des unentzündlichen Zelluloid-Ersatzes nach Dr. Walter. — Ferner wurde in London unter der Firma Borold Ltd. mit einem Kapital von 150 000 £ und 150 000 £ Stammaktien eine Gesellschaft gegründet zur Herstellung unverbrennbarer Photographen- und Kinematographen-Films, sowie zur Fabrikation künstlicher Seide. Der Gesellschaft steht Baron Borzykowski sowie die Photochemie G. m. b. H. in Berlin, sowie das Bombor Syndicate Ltd. nahe.

Kunstseiden-Industrie. Während die Aussichten in der deutschen Kunstseiden-Industrie sich gebessert haben sollen, beurteilt man solche in der ausländischen Kunstseiden-Industrie zur Zeit wenig günstig.

Chester (Penns., U. St. A.) — Hier wurde die American Viscose Co. (Tochtergesellschaft von Samuel Courtauld & Co., Ltd. in London) zur Errichtung einer Fabrik für die Herstellung künstlicher Seide mit ½ Million Dollars Kapital gegründet.

Lodz. Eine große amerikanische Kapitalisten-Gruppe erwarb hinter der Moskauer Sastawa eine große Landparzelle, um dort eine neue großartige Gummi-Manufaktur zu errichten, welche in drei Jahren fertiggestellt sein soll. In dem Unternehmen sollen einige Millionen investiert werden.

Steigerung der Rohgummipreise. Man schreibt der „Frankfurter Zeitung": „Die seit Mitte Januar d. J. zu beobachtende, erhebliche Steigerung der Rohgummipreise hat in den letzten Zeiten weitere Fortschritte gemacht, so daß die gegenwärtige Lage wieder kritisch zu werden anfängt und an die sprunghaften enormen Erhöhungen des letzten Jahres erinnert. Die Preisentwicklung in der letzten Zeit stellt sich wie folgt dar:

	19. Januar 1911	7. Februar 1911	21. Februar 1911	Steigerung
Hard cure fine Pará	4/8 ½	6/— ½	6/11 ½	48 %
Manaos Negroheads	3/8	4/3 ½	4/8	27 %
Peruvian Ball	3/8 ½	4/3 ½	4/10	29 %
Plantagen Scraps	3/11	4/11	5/1	30 %

Es wird unter diesen Umständen und namentlich, wenn sich die Aufwärtsbewegung fortsetzen sollte, nicht ausbleiben können, daß sehr bald wieder Preiserhöhungen für Gummi-Fabrikate Platz greifen werden. Allem Anschein nach liegen die Verhältnisse dadurch, daß die brasilianische Regierung den Banken größere Beträge zur Verfügung stellt, um Rohgummi zu bevorschussen, derart, daß für die nächste Zeit auf größere Zufuhren nicht zu rechnen ist und diese voraussichtlich erst wieder beginnen, wenn der Preis auf eine Höhe angelangt ist, die es den Besitzern wünschenswert erscheinen läßt, zu einer Realisierung ihrer Bestände zu schreiten. Unterstützt werden die Bestrebungen, höhere Preise zu erzielen, durch den Umstand, daß Ende März die Pará-Ernte vorüber ist und dann nur mit verhältnismäßig geringen Zufuhren aus dem Innern gerechnet werden kann."

London. Die Einfuhr von Kautschuk und Guttapercha betrug im Jahre 1909 38 000 Tonnen, im Jahre 1910 43 848 Tonnen (hiervon 24 000 t aus Brasilien), wieder ausgeführt wurden 15 110 t, bezw. 20 400 t. — Trotz der hohen Kautschukpreise des Jahres 1910 war keine erhebliche Zunahme in der Produktion (abgesehen von den asiatischen Pflanzungen) bemerkbar. Für 1911 wird die Gesamtproduktion an Kautschuk auf 80 000 t geschätzt, davon 17 000 t aus der malayischen Halbinsel. In den malayischen Staaten wurden 1910 für Kautschukpflanzungen 300 000 Acres reserviert; die gesamte unter Kautschukkultur befindliche Fläche auf der malayischen Halbinsel beträgt 5 bis 600 000 Acres. Der Hafen von Swettenham liegt im Herzen des besten Kautschukhandels, seine Ausfuhr nimmt stetig zu, die Häfen von Penang und Singapore liegen ungünstiger. (Ausfuhr in 1910 via Penang und Singapore 2500 t, via Swettenham 3600 t.) Singapore will eine Kautschukbörse einrichten, um sich zu einem Zentrum für diesen Handelsartikel aufzuschwingen.

Gummi-Export aus Brasilien (via Pará). Der amerikanische Konsul C. A. Pugsen in Pará gibt folgende Angaben über die Ausfuhr von Gummi aus den Amazon-Distrikten Pará, Manaos, Iquitos und Itacoatiara während des Jahres 1910:

	aus Pará	Manaos	Itacoatiara	Iquitos
Ausfuhr nach den Vereinigten Staaten kg	7 334 232	7 842 371	18 878	173 878
	zus. kg 15 368 458			
Ausfuhr nach Europa kg	16 764 264	6 002 118	88 990	2 318 84[illegible]
	zus. kg 25 168 197			

Die Gesamtausfuhr via Pará betrug
im Jahre 1910 kg 47 737 688
„ „ 1909 „ 38 871 068
„ „ 1908 „ 37 680 487

Peru. Der Deputiertenkammer ist ein Gesetzentwurf vorgelegt worden, wonach auf den Kautschuk ein Ausfuhrzoll von 10% gelegt werden soll.

Digitized by Google

Unglücksfälle.

Gefährdung der Arbeiter durch nitrose Gase[1]. Von Gewerbeinspektor Dr. jur. Ulrich, Cöln. In der Literatur ist die Frage oft behandelt, in welcher Weise man die Arbeiter gegen die Gefahren der nitrosen Gase schützen kann, die beim Beizen (Brennen) von Metallgegenständen entstehen. Abbildungen von bewährten Dunstabzügen findet man unter anderem in den Jahresberichten der preußischen Regierungs- und Gewerberäte 1890, S. 226, 1897, S. 113 und 1903, S. 64 und in der Zeitschrift für Gewerbehygiene, Wien, 1905, S. 286 und 443, 1906, S. 403 und 1909, S. 156. Welche dieser Einrichtungen im Einzelfall am geeignetsten ist, werden die in der Praxis stehenden Gewerbeaufsichtsbeamten zumeist entscheiden können. Daß es infolge ihrer Anregungen in vielen Fällen tatsächlich gelungen ist, die die Arbeiter beim Beizen selbst gefährdenden nitrosen Gase unschädlich abzuführen, geht aus den oben genannten Jahresberichten hervor.

In diesen Berichten wird ferner wiederholt auf eine weitere Gefahrenquelle hingewiesen, deren Beseitigung in erster Linie durch Belehrung der Unternehmer, Betriebsbeamten und Arbeiter erstrebt werden muß.

Daß die zum Aufbewahren und zum Transporte der Salpetersäure verwendeten Gefäße aus Glas oder Ton zerbrechen, gehört nicht zu den Seltenheiten und läßt sich wohl auch trotz aller Vorsicht nicht immer vermeiden. Sehr häufig ergießt sich dabei die Säure aus den zerbrochenen Gefäßen auf desoxydierende Stoffe (Metalle, Holz, Stroh, Erde usw.). Hierbei wird die schon an der Luft eintretende Zersetzung der Salpetersäure und die Bildung nitroser Gase durch die Oxydation jener Stoffe beschleunigt, so daß die in der Nähe befindlichen Personen auf das äußerste gefährdet werden. Zuweilen werden die von der Salpetersäure getroffenen leicht brennbaren Stoffe durch die Oxydationswärme bis zur Entzündungstemperatur erhitzt und entflammen; zur Vergiftungsgefahr tritt dann noch die Feuersgefahr.

Diese Gefahren werden nicht selten von den beteiligten Personen selbst aus Unkenntnis bis zur Lebensgefahr gesteigert. In den genannten Jahresberichten (1893, S. 127; 1907, S. 160; 1909, S. 61) wird mehrfach mitgeteilt, daß Arbeiter die verschüttete Salpetersäure durch Sägemehl oder Sägespäne aufsaugen wollten. Die Folge davon war eine heftige Entwicklung nitroser Gase und eine Vergiftung der Arbeiter und anderer Personen. Zwei besonders charakteristische Fälle dieser Art haben sich in letzter Zeit in Cöln ereignet.

1. Eine galvanische Anstalt wurde verlegt. Eine aus der alten Anlage mitgenommene Korbflasche mit etwa 40 Liter Salpetersäure wurde vorübergehend im ersten Stocke der neuen Anlage auf den mit Zementbelag versehenen Fußboden gestellt. Da sie bei der Aufstellung von Apparaten im Wege stand, wurde sie von einem Lehrling an eine andere Stelle gebracht, wobei sie wahrscheinlich infolge zu heftigen Aufsetzens auf den Fußboden zerbrach. Ein Arbeiter, der schon längere Zeit in galvanischen Anstalten und Metallbrennereien tätig gewesen war, gab den Rat, man solle Sägemehl, das ja in galvanischen Anstalten immer vorrätig ist, über die ausgelaufene Salpetersäure streuen, um Beschädigungen des Fußbodens und der darunter befindlichen Arbeitsräume zu vermeiden. Das Sägemehl wurde auch über die Salpetersäure gestreut und dann von dem Lehrling und einem 33 Jahre alten, anscheinend kräftigen, gesunden Arbeiter sorgfältig zusammengekehrt und auf den Hof geschafft.

Der Lehrling wurde schon während der Arbeit von Übelkeit befallen, erholte sich aber bald wieder. Der erwachsene Arbeiter war am selben Tage noch fünf Stunden im Betriebe tätig, ohne Beschwerden zu haben, erkrankte aber am Abend und starb am folgenden Tage infolge der Vergiftung durch die nitrosen Gase.

2. In einer Walzenfabrik wird Salpetersäure zum Aetzen von Stahlwalzen benutzt. Die Säure wurde bisher in Korbflaschen von etwa 50 Liter Inhalt bezogen und in einem Keller gelagert, dessen Fußboden aus gestampfter Erde besteht. In einer durch einen Lattenverschlag getrennten Nebenabteilung des Kellers wurde der Ölvorrat in Fässern aufbewahrt. Am Tage des Unfalls sollten fünf Korbflaschen von zwei Arbeitern über die etwas steile Treppe in den Keller getragen werden. Dem einen, schon von früher her als unzuverlässig bekannten Arbeiter war das Tragen zu unbequem, er zog die einzelnen Korbflaschen hinter sich her die Treppe herab. Infolge dieser leichtsinnigen Beförderung zerbrach eine Flasche und ihr Inhalt ergoß sich in den Keller.

Der sofort herbeigerufene kaufmännisch gebildete Teilhaber der Fabrik (der technisch gebildete Teilhaber war verreist) ließ Sägespäne aus der Tischlerei der Fabrik auf den mit Säure getränkten Fußboden des Kellers streuen und als keine Späne mehr zu haben waren, Müll und Asche aufschütten. Inzwischen fing ein von der Salpetersäure getroffenes Holzgerüst an zu brennen. Erst jetzt kam man auf den richtigen Gedanken, Wasser in den Keller zu schütten. Nachdem das Feuer erstickt war, glaubte der Teilhaber die Feuersgefahr von dem Öllager am besten dadurch abhalten zu können, daß er das Gemisch von Säure, Spänen, Asche und Wasser aus dem Keller tragen ließ. An diesen Arbeiten, die etwa zwei Stunden in Anspruch nahmen, beteiligten sich der Teilhaber und sieben Arbeitnehmer. Diese Personen wurden zum Teil sofort, zum Teil erst nach einigen Stunden von Übelkeit, Brustbeklemmungen und Atemnot befallen; keiner hielt es aber für nötig, sofort ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. In der folgenden Nacht starben der Teilhaber und ein Arbeiter und im Laufe der nächsten Woche zwei weitere Arbeiter, letzterer trotz Krankenhausbehandlung. Ferner mußten von den an den Aufräumungsarbeiten beteiligten Personen ein Meister und drei Arbeiter die Arbeit bis zu einer Woche aussetzen, ohne jedoch dauernden Schaden zu erleiden. Der Nachtwächter der Fabrik hatte in der auf den Unfall folgenden Nacht den Keller mehrmals betreten, um sich zu überzeugen, ob die Feuersgefahr beseitigt sei. Erst zwei Tage später stellten sich bei ihm Halsschmerzen ein; trotz Krankenhausbehandlung starb er nach zwei Wochen. Hier war aber die Einatmung der nitrosen Gase wahrscheinlich nicht die einzige Ursache des Todes, da der Nachtwächter bereits Invalide war.

Wiederholt wurden in anderen Betrieben Arbeiter, die seit Jahren Salpetersäure verwenden, gefragt, was sie beim Auslaufen von Salpetersäure tun würden. In der Regel antworteten sie, sie würden Späne oder Sägemehl darauf streuen. Nur selten dachten sie daran, die Säure mit Wasser zu verdünnen und fortzuspülen.

Aus alledem geht eine erstaunliche Unkenntnis der Unternehmer, Betriebsbeamten und Arbeiter über die mit der Handhabung von Salpetersäure verbundenen Gefahren hervor, und es erscheint dringend notwendig, belehrend und warnend einzugreifen.

Ueber den Inhalt dieser Belehrung kann kaum ein Zweifel bestehen. Fraglich ist nur der Weg, auf dem sie am wirksamsten erreicht werden kann. Die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hat besondere „Vorschriften zum Schutze gegen die Wirkung salpetriger (nitroser) Gase und im Zusammenhange damit speziell für den Verkehr mit Salpetersäure“ herausgegeben, die im Reichsanzeiger vom 31. Juli 1899 und 19. Juni 1903 veröffentlicht sind. Anlaß hierzu bot unter anderem die Erkrankung von 40 Mitgliedern der Berliner Feuerwehr, die bei einem durch ausgelaufene Salpetersäure verursachten Fabrikbrande nitrose Gase eingeatmet hatten (Jahresberichte 1897, S. 116). Die Gewerbeaufsichtsbeamten sind durch den Erlaß des Ministers für Handel und Gewerbe vom 8. Januar 1900, B. 11267 angewiesen, die Durchführung der obengenannten Vorschriften zu fördern. Außerdem hat die genannte Berufsgenossenschaft neuerdings „Vorschriften zum Schutze gegen gefährliche Gase und Dämpfe“ für Arbeitgeber, Betriebsbeamte und Arbeitnehmer ausgearbeitet. Damit ist dem Bedürfnisse nach Aufklärung in den Betrieben der chemischen Industrie genügt.

Die Metallbrennereien und galvanischen Anstalten gehören aber, ebenso wie viele andere Salpetersäure verwendende Betriebe der Metallindustrie, in der Regel nicht der oben genannten Berufsgenossenschaft, teilweise überhaupt keiner Berufsgenossenschaft an, so daß hier andere Wege eingeschlagen werden müssen. Der Polizeipräsident zu Berlin hat zu diesem Zwecke am 21. November 1890 eine Polizeiverordnung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb von Metallbrennen, erlassen (vergl. Jahresberichte 1891, S. 15) und später durch Vorschriften für die Aufbewahrung von Salpetersäure ergänzt (vergl. Jahresbericht 1897, S. 100). Hierdurch werden die Gewerbeaufsichtsbeamten in die Lage versetzt, gleichmäßige und zweckentsprechende Anforderungen an die Betriebe zu stellen, in denen Salpetersäure verwendet und aufbewahrt wird; ferner sind die Unternehmer, soweit ihnen die Vorschriften bekannt sind, in der Lage, ihre Anlagen zweckentsprechend einzurichten. Viele Betriebe entgehen aber der Aufsicht, weil sie wegen der geringen Arbeiterzahl und des Fehlens von maschineller Antriebe nicht in das gewerbliche Kataster aufgenommen werden. Bei anderen Betrieben findet die Verwendung von Salpetersäure nicht regelmäßig statt, so daß die Aufsichtsbeamten nicht immer von der Benutzung der Säure Kenntnis erhalten. Der unmittelbaren Einwirkung der Beamten auf die Betriebe, insbesondere auf die in ihnen beschäftigten Arbeiter, sind demnach gewisse Grenzen gesetzt.

Und doch müssen die Arbeiter auf die ihnen beim Verschütten von Salpetersäure drohenden Gefahren besonders aufmerksam gemacht werden. Das beweist auch eine Zusammenstellung von Todesursachen, die die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie in der Begründung zu den oben genannten Vorschriften gibt: von 37 Todesfällen, die auf die Vergiftung durch nitrose Gase zurückzuführen sind, entfallen 13, also mehr als ein Drittel, auf die Beseitigung ausgelaufener oder verschütteter Salpetersäure. Daß die Verhältnisse in den übrigen Salpetersäure verwendenden Betrieben nicht günstiger liegen, ist bereits oben erwähnt und leuchtet auch ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß die in den meist kleinen Metallbrennereien tätigen Personen noch weit weniger über die Gefahren unterrichtet sind als die Betriebsbeamten und Arbeiter in den großen chemischen Betrieben. Dazu kommt noch, daß die Metallbrenner gewohnt sind, die mit Säure gebeizten und in Wasser abgespülten Gegenstände mit Sägemehl abzutrocknen. Das Aufsaugen von Feuchtigkeit und somit auch der verschütteten Salpetersäure durch Sägemehl gilt bei ihnen als etwas Selbstverständliches. Will man hier aufklärend und warnend eingreifen, so versagt der Weg der Polizeiverordnung, die von den Arbeitgebern selten und von den Arbeitern gar nicht gelesen wird. Nicht viel besser ergeht es leider den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaften, ganz abgesehen davon, daß manche der hier in Frage kommenden Betriebe keiner Berufsgenossenschaft angehören.

---

[1] Aus der Zeitschrift Concordia, Carl Heymanns Verlag in Berlin W., Juli 1910.

by Google

Es bleibt somit nur die Möglichkeit, die Betriebe, in denen Salpetersäure verwendet wird, durch die Polizeibehörden ermitteln zu lassen und den betreffenden Unternehmern und Arbeitern kurz gefaßte Merkblätter auszuhändigen. Da diese Industrien auf dem Lande kaum anzutreffen sein dürften, könnte die Umfrage der Polizei auf die Städte beschränkt werden.

Der Inhalt des Merkblattes muß in erster Linie für die Arbeiter bestimmt sein und braucht daher die Frage nach der Einrichtung von Metallbrennereien usw. und Salpetersäurefabriken nur kurz zu streifen. Es empfiehlt sich etwa folgende Fassung:

Salpetersäure, Vorsicht!

Gefahr: Vergiftung durch nitrose rotbraune Dämpfe, die beim Verschütten der Säure und ihrer Mischungen und beim Verarbeiten der Säure auf Metall, Holz, Sägespäne, Sägemehl, Stroh, Erde usw. entstehen.

Übelkeit, Halsschmerzen, Brustschmerzen, Atemnot, Beklemmungen oft erst stundenlang nach dem Einatmen. Häufig Tod sofort oder erst nach Wochen.

Feuersgefahr bei der Berührung von Säure mit brennbaren Stoffen.

Behandlung der Säurebehälter nur durch erfahrene, gewissenhafte Arbeiter, nicht Lehrlinge.

Aufbewahrung vor Sonne geschützt, am besten zu ebener Erde auf säurefestem, wasserundurchlässigem Fußboden aus [illegible], Steinplatten, Asphalt usw., nicht Holz oder Zement.

Möglichst kleiner Vorrat.

Kippvorrichtungen oder Abfüllvorrichtungen.

Näheres bei der Gewerbeinspektion.

Vermeidung: Einatmen der Dämpfe vermeiden. Gute Dunstabzüge über den Beizgefäßen der Metallbrennereien.

Näheres bei der Gewerbeinspektion.

Zerbrechen der Gefäße,

Verschütten der Säure: Am ungeeignetsten Aufstreuen von Sägespänen, Sägemehl, Asche, trockener Erde usw.

Am besten Verdünnen und Fortspülen mit viel Wasser (auch wohl Aufstreuen von ganz reinem, ausgeglühtem Sande, das aber nicht mit Kalk, Ammoniak oder dergleichen zu überstumpfen ist). Alle Fenster öffnen und den Raum möglichst bald verlassen.

Arzt zuziehen, sobald giftige Dämpfe eingeatmet sind oder Beschwerden auftreten. Gegenmittel anwenden.

Lungen- oder Herzkranke sind besonders gefährdet und sollen die Beschäftigung mit Salpetersäure überhaupt vermeiden. Deshalb ärztliche Untersuchung vor Beginn der Beschäftigung.

In teilweiser Uebereinstimmung mit obigen Vorschlägen wird in den kürzlich vom Polizeipräsidenten zu Berlin zusammengestellten Gesichtspunkten für die Einrichtung und den Betrieb von Metallbrennen vorgeschrieben, daß die Arbeiter der Metallbrennereien durch Aushang auf die Gefahren der nitrosen Gase, die Notwendigkeit ärztlicher Hilfe nach dem Einatmen der Gase und die Anwendung von Gegenmitteln eindringlich aufmerksam gemacht werden sollen. Darüber hinaus gibt aber das obige Merkblatt, das auch in der Form des Aushanges Verwendung finden kann, weitere wichtige Fingerzeige. Da ferner Aushänge bekanntermaßen wenig gelesen werden, wird das Merkblatt in der Hand des Unternehmers, Betriebsbeamten und Arbeiters gute Dienste hinsichtlich der Aufklärung leisten.

Vor allem sind bei der warnenden Belehrung sämtliche Betriebe zu berücksichtigen, in denen Salpetersäure verwendet oder gelagert wird, nicht nur die Metallbrennereien.

Mit der Abwendung der durch das Einatmen nitroser Gase hervorgerufenen Gefahren haben sich die beteiligten Kreise häufig beschäftigt. Neben anderem empfiehlt die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie als Gegenmittel das Einatmen von Sauerstoff vor. In der Concordia, 1903, S. [illegible] und in den Jahresberichten 1903, S. 433, wird die innerliche Anwendung von Chloroform (3 bis 4 Tropfen in einem Glase Wasser alle 10 Minuten genommen) als Mittel empfohlen, das Dr. [illegible], der [illegible] der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Aktiengesellschaft in Troisdorf bei Cöln, im Betriebe erprobt hat. Dr. med. Holtzmann schildert in der Concordia 1908, S. 498, die Entstehung der nitrosen Gase und ihre schädigenden Einwirkungen auf den menschlichen Körper und empfiehlt eine vorherige ärztliche Untersuchung der Arbeiter, die in Zukunft den Dämpfen von Salpetersäure ausgesetzt werden, um so zu verhindern, daß Arbeiter mit Erkrankungen der Lungen und des Herzens eingestellt werden, die besonders leicht durch Einatmung der Dämpfe erkranken. Daneben soll ein Sprayapparat mit doppeltkohlensaurem Natron bereit gehalten werden, wodurch das eingeatmete Gas neutralisiert und ein Weiterschreiten der Erkrankung verhindert wird.

Juckenack empfiehlt, an jeder Arbeitsstelle einen ausreichenden Vorrat von Ammoniakflüssigkeit bereit zu halten, um gegebenenfalls die Arbeiter, die ausgelaufene Säure zu beseitigen haben, durch das Einatmen von Ammoniak gegen Erkrankungen zu schützen.

Die Jahresberichte der preußischen Regierungs- und Gewerberäte enthalten zahlreiche Einzelheiten über die Gefährdung der Arbeiter durch nitrose Gase und ihre Verhütung. Hier soll nur auf folgende Stellen hingewiesen werden:

Todesfälle: 1895 S. [illegible], 122 und 334; 1896, S. 41; 1897 S. 114; 1899, S. 41; 1901 S. 54; 1903, S. 47 und 433; 1906, S. 20 und 37[illegible]; 1907 S. 109; 1908, S. 94.

Erkrankungen: 1897 S. 452; 1899 S. 124; 1901 S. 54; 1905 S. 81.

Verhütung der Gefährdung: 1890, S. 28 und 216; 1895, S. 104; 1896 S. [illegible] und 331; 1898, S. 60; 1899 S. 61, 124 und 538; 1901 S. 57; 1902 S. 8; 1903, S. 68 und 433.

Technische Notizen.

Maisin. Donard und Labbé (franz. Pat. 320 [illegible]) haben es verstanden, die Proteinstoffe des Mais anstatt in dem früheren, zähen und klebrigen Zustande in der Form eines trockenen, fast chemisch reinen Pulvers zu gewinnen, welches sie als Maisin bezeichnen. Grundlegend für das neue Extraktionsverfahren war die Beobachtung der beiden Erfinder, daß Maisgluten in Aethylalkohol von geeigneter Konzentration sehr leicht löslich ist. Zur Herstellung des Maisins verwendet man nicht den Mais selbst, sondern die Abfälle aus der Mais-Fabrikation, in denen sich die Proteinstoffe in einer prozentual sehr viel größeren Menge vorfinden. Diese Abfälle werden in besonderen Extraktionsapparaten ausgezogen und die möglichst konzentrierte Lösung durch Verdünnen mit Wasser gefällt; das im Wasser unlösliche Maisin fällt dabei in dicken Flocken aus und wird nach gutem Auswaschen mit Wasser in der Wärme getrocknet. Das so erhaltene Maisin ist ein gelblich weisses Pulver, das durch Mahlen noch verfeinert werden kann. In trockener Form verändert es sich beim Aufbewahren nicht, sondern ist unbegrenzt haltbar und — im Gegensatz zu den tierischen Albuminen, Albumosen und Peptonen — nicht hygroskopisch, kann daher nicht in Gärung übergehen. Das Maisin ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Aethyl-Alkohol von verschiedener Konzentration und vollständig löslich in [illegible] Alkohol und in verschiedenen anderen Alkoholen, Phenolen, organischen und Mineral-Säuren, sowie in Alkalien ist es löslich. Alle diese Lösungen sind sehr gleichmäßig, klebrig, [illegible] und geben beim Eindampfen helle, glänzende und durchscheinende Häutchen. Mit Lösungen von Kampfer, Kollodium u. dgl. sind die genannten Lösungen vorzüglich mischbar.

Diese eigenartigen und bei der kolloidalen Natur des Maisins fast merkwürdig erscheinenden Löslichkeitseigenschaften machen dasselbe zu einem für viele Industrien außerordentlich wichtigen Produkt. Wegen seiner Löslichkeit in ätherischen und andern Lösungsmitteln, welche den Körpern albuminoider Natur sonst vollkommen abgeht, hat das Maisin schon jetzt eine sehr vielfache industrielle Anwendung gefunden und seine Verwendung ist noch einer weiteren bedeutenden Ausdehnung fähig. Ganz abgesehen von seinem Nährwert und seiner medizinischen Verwendbarkeit kann das Maisin auch in einen wasserlöslichen **[illegible]** verwandelt werden, der zu einer Verwendung als Appretur- und Verdickungsmittel vorzüglich geeignet ist; dieses wasserlösliche Maisin, **Maisin S** genannt, besitzt ferner die bemerkenswerte Eigenschaft, im Wasser fein verteilte unlösliche Körper wie Fette, Oele, Harze, Wachse und selbst Terpentinöl vorzüglich in diesem Zustande zu erhalten. Von dieser Eigenschaft, in Wasser sehr gut haltbare Emulsionen zu bilden, ist in der Färberei schon Gebrauch gemacht worden.

Sehr viel wichtiger als diese Verwendung des Maisin S ist jedoch die Verwendung des Maisins zur Herstellung **plastischer Massen** oder die Mitverwendung bei der **Kunstseidenfabrikation.** Die in der Praxis sehr gebräuchliche Mitverwendung des Caseins zur Herstellung des Zelluloids leidet an dem großen Nachteil der vollkommenen Unlöslichkeit dieses tierischen Proteinstoffes in den bei der Zelluloidfabrikation benutzten Lösungsmitteln; um der Zelluloidmasse das Casein einverleiben zu können, ist man daher genötigt, einen Umweg einzuschlagen, was wieder zu neuen Fehlern im Zelluloid Veranlassung gibt, und auch sonst für die Fabrikation höchst nachteilig ist. Dieselben Schwierigkeiten bietet auch die Mitverwendung vegetabilischer Albuminoide. Die Verwendung von Maisin umgeht diese Schwierigkeiten, denn seine gute Löslichkeit ermöglicht ohne weiteres einen Zusatz von 20 bis 70%, und man erhält nach der Formaldehydbehandlung bei billigem Preis ein sehr widerstandsfähiges, nicht brennbares Produkt (franz. Pat. 384 [illegible]).

Diese Erfahrungen verdienen größte Beachtung in der Kunstseidenfabrikation, denn man kann selbstverständlich die Lösungen des Maisins allein oder in geeigneter Weise mit Zelluloselösungen gemischt zu Kunstseide verspinnen. Die daraus gewonnenen künstlichen Seiden oder Haare sind in ihren Eigenschaften den natürlichen um so ähnlicher, je größer der Gehalt an Proteinstickstoff ist. Kunstseiden aus Proteinstoffen und überhaupt Seiden mit einem Stickstoffgehalt von der Art, wie er denjenigen der Wolle oder Seide entsprechen würde, fehlen bis jetzt vollständig.

Um der Kunstseide den Stickstoff in dieser Form einzuverleiben, bieten sich dem Chemiker zwei Wege dar:

1. Die Herstellung von spinnbaren Amidocellulosen oder das Amidieren der bekannten Zellulosegespinste.

2. Die Beimischung von Albuminoiden, wie Gelatine, Maisin, Gluten, Casein usw. zu den Zelluloselösungen, die zur Herstellung künstlicher Gespinste dienen, und Härten des Ganzen durch ein geeignetes Mittel, wie Formaldehyd, Glyoxal, [illegible] oder jedes andere Reduktionsmittel.

Die Fabrikation der Lacke, Firnisse, des Zelluloids und der plastischen Massen, Films u. dgl. kann durch die Verwendung des Maisins vervollkommnet und verbessert werden, und wir haben alle Ursache

Digitized by Google

zu der Annahme, daß uns eine nahe Zukunft in dieser Hinsicht große Fortschritte bringen wird. (Nach Francis J. G. Beltzer im Moniteur scientifique durch Färberzeitung.)

Färbung von Zellulose-Nitraten mit Dimethylanilin. Von Dr. Johann Weiter in Genf. [illegible] Schießbaumwolle wurde mit Dimethylanilin getränkt und auf Porzellanschalen im Keller bei 13 bis 14° liegen gelassen; es wurde bemerkt:

nach	24	Stunden	grünliche Färbung
"	48	"	einige Stellen bläulich
"	60	"	stärker violett
"	84	"	stark blau
"	144	"	blauviolett
"	156	"	violett

Bei 30 bis 40° C traten die Färbungen schneller, doch in der gleichen Reihenfolge auf. Der violette Farbstoff läßt sich weder mit Alkohol noch verdünnter kochender Essig- oder Salzsäure abziehen. Am diffusen Licht liegen gelassen, geht die violette Färbung rasch und auch in eine violettschwarze bis braunschwarze über. Zelluloidblätter und -Streifen verhalten sich ähnlich; letztere wurden in eine Flasche gehängt, auf deren Boden sich einige Tropfen Dimethylanilin befinden; bei 16 bis 18° hat eine solche Probe in einem 10 mm dicken Film schon in ca. 20 Stunden bis hinauf violett gefärbt, in der Ansicht und in der Durchsicht.

Das erwähnte Verhalten der Zellulosenitrate dürfte man vielleicht benützen, um Zelluloidwaren durch dieses „Räuchern" mit Dimethylanilindämpfen in Kästen bzw. Kammern zu färben, oder um die vollständige Denitrierung künstlicher (Kollodium-) Seide zu ersehen oder um Zellulosenitrate in Lacken, Überzügen etc. nachzuweisen. Vielleicht wäre es auch bei der Herstellung von Kohlefäden für Glühlampen vorteilhaft, der eigentlichen Denitrierung der Kunstseidefäden eine Behandlung mit Dimethylanilin oder einer noch geeigneteren Substanz vorausgehen zu lassen, wodurch dann bei der Verkohlung event. ein noch günstigeres Produkt erzielt werden könnte. — Ähnlich wie Dimethylanilin verhalten sich auch andere aromatische Amine. (Nach Ztschft. angew. Chemie.)

Isolierlacke. Zur Herstellung von Tränklacken zum Ueberziehen elektrischer Leitungen usw. bedient man sich zweckmäßig der Asphaltlacke, welche ein hohes Isolationsvermögen besitzen. — Z. B. werden 24 Teile Steinkohlenteer-Asphalt, 18 Teile amerikanischer Asphalt und 12 Teile hartes Kolophonium in 12 Teilen Leinölfirnis und 4 Teilen Harzöl in der Wärme unter Zusatz von 2 Teilen Manganoxydhydrat oder 4 Teilen Bleimennige bzw. -glätte gelöst, worauf man nach Abkühlen mit 14 Teilen Benzol und 30 Teilen Schwerbenzin verdünnt. — Oder man erhitzt 24 Teile Asphalt mit 4 Teilen Schwefel und 36 Teilen Leinölfirnis längere Zeit bei etwa 180° C., bis eine spiegelnde schwarze Mischung entstanden ist, worauf man abkühlen läßt und mit 40 Teilen Terpentinöl verdünnt. — Vgl. auch D. R.-P. 93309, 208783 und das amerik. Pat. 842114. — Farbloser Isolierlack für elektrotechnische Zwecke wird bereitet durch Auflösen von 38 Teilen gebleichtem Schellack und 4 Teilen Sandarak in 58 Teilen 90%igem Spiritus. In die klare Lösung werden dann noch zum Elastischmachen drei Teile durch Anwärmen flüssig gemachten venetianischen Terpentins oder Leinölsäure zugesetzt. — Ein jener Spannung von über 4000 Volt widerstehender Streichisolierlack (für Tauchzwecke ist er weniger geeignet) wird hergestellt durch Vermischen von 68 Teilen Leinölfirnis und 4 Teilen Mangansikkativ mit 24 Teilen 10%iger Kautschuklösung. — Sollten bei zu hoher Trockentemperatur oder unrichtiger Behandlung Tropfenränder auftreten, so können die Lacke durch Zusatz erhöhter Mengen Lösungsmittel noch verdünnt werden. — Als Tauchlack ist in manchen Fällen auch Zaponlack angebracht, doch ist der Tauchprozeß dann mehrmals zu wiederholen, um die erforderliche Isolationswirkung zu erreichen. Ein derartiger Lack würde durch Auflösung von 5 Teilen Zelluloid in 48 Teilen Amylacetat und 48 Teilen Azeton herzustellen sein. (Zt. f. Dampfkessel- und Maschinen-Betrieb.)

Bohnermassen. Nachstehend geben wir (nach der Pharm. Ztg., Berlin) einige Rezepte zur Herstellung von Bohnermassen.

1. Gelbes Wachs 100,0, [illegible] Karnaubawachs 100,0, weißes Zeresin 800,0 werden auf kleinem Feuer in einem geräumigen, hohen, emaillierten Kessel mit 1000,0 [illegible] zusammengeschmolzen, nach dem Schmelzen vom Feuer entfernt und bis zum Gesamtgewicht (der Wachsarten) von 3 kg ergänzt, dann noch 1 kg Benzin hinzugefügt, die Flüssigkeit bis zum Halberkalten gerührt und sodann in Blechdosen von ½ respektive ¼ kg Inhalt eingegossen. Preis 60 Pfennig beziehungsweise 1 Mark im Kleinverkauf. Die so bereitete Bohnermasse ist goldgelb. Will man eine orangegelb gefärbte Bohnermasse erhalten, so kann man an Stelle des weißen Zeresins Mineralwachs rot- oder orangegelb verwenden, das ein bißchen billiger ist, und mit fettlöslichem Anilinorange oder Sudan 0,1 kg (bei Wilhelm Brauns-Quedlinburg erhältlich) die Masse nach dem Schmelzen der Wachsarten hochgelb zu färben.

2. Eine ganz vorzügliche Bohnermasse erhält man durch Zusammenschmelzen von 250,0 gelbem oder weißem [illegible] mit 425,0 amerikanischem Terpentinöl. Die Masse muß recht dünn aufgetragen und kräftig gebürstet werden. Auch ist dafür zu sorgen, daß der zu behandelnde Fußboden vorher mittels Stahlspänen gründlich gereinigt worden ist.

3. Eine Bohnermasse, die sehr schönen Glanz gibt, stellt man dar aus 3 Teilen Wachs, 3,0 Terpentinöl und 3,0 Teilen Kiefernnadelöl. Man kann auch 2 Teile Kiefernnadelöl verwenden, wenn der Geruch nicht zu sehr belästigt.

4. Zeresin(mischung) 1 Teil wird bei gelinder Wärme geschmolzen. Man nimmt vom Feuer, setzt unter Umrühren zu: Terpentinöl 1 Teil und Benzin 1 Teil. Man rührt bis zum Erkalten und parfümiert nach Belieben.

5. Zeresin 1500,0, Terpentinöl 4000,0, Lavendelöl q. s.

6. Zeresin 350,0, Karnaubawachs 75,0, Terpentinöl 575,0.

7. (Flüssig.) Zeresin 1000,0, Terpentinöl 6000,0, Lavendelöl q. s.

8. (Für Linoleum.) Karnaubawachs 100,0, Paraffin 50,0, Terpentinöl 840,0, bis zum Erkalten zu rühren; im Sommer ist etwas weniger Terpentinöl zu nehmen.

9. Zum Bohnern der Fußböden wird jetzt von Fachleuten als sehr geeignet eine Wachsseife empfohlen, welche wie folgt bereitet wird: Gelbes Wachs 2,5, Wasser 4,0 werden mit einer Lösung von 1,0 Pottasche in 2,0 Wasser gekocht und das Gemisch bis zum völligen Erkalten beständig gerührt; alsdann wird der mit wenig Wasser fein zerriebene Farbstoff, wie zum Beispiel Ocker, Siena, Umbra usw. hinzugesetzt. Gebrauchsanweisung: Die Wachsseife wird mit einem Pinsel aufgetragen und nach dem Abtrocknen wird gebürstet und mit wollenen Lappen gut gerieben.

10. Unentzündbares flüssiges Bohnerwachs erhält man nach Benutzung aus 550 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 225 Teilen Terpentinöl, 125 Teilen Bienenwachs, 10 Teilen hartem Kopal, 90 Teilen Methylen (Methylalkohol*). Es können die einzelnen Bestandteile je nach Art des herzustellenden Materials variieren, doch darf die Menge des Terpentinöls nicht die des Tetrachlorkohlenstoffs übersteigen. Auf dem Wasserbad, das die Temperatur von 70° C nicht überschreiten darf, erhitzt man den Tetrachlorkohlenstoff, in welchen man das Bienenwachs in kleinen Stückchen gebracht hat. Man rührt um, bis das Wachs vollständig gelöst ist. Dann gibt man das Terpentinöl hinzu und rührt, bis man eine homogene Masse erhalten hat. In diese Masse gießt man den im Methylalkohol gelösten Kopal und mischt gut durch, besonders beim Einfüllen in die Versandflasche. Man kann das Bohnerwachs mittels Terra di Siena, Umbra-Erde, Ocker, Englisch Rot usw. färben oder mit ätherischen Ölen parfümieren.

Linoleum. Das Inlaidlinoleum beruht auf der Verteilung der beliebig zu färbenden körnigen Linoleummasse durch Schablonen, die der Musterung entsprechen. Nach dem Entfernen dieser Schablonen tritt die verschiedenfarbige Krumenlage unter dem Einfluß von enormem Druck und großer Hitze zusammen zu einer kompakten Fläche; damit ist es möglich, den einzelnen kleinen Farbflächen der Elemente der Inlaidplatten [illegible] zu schmieden und vor allen Dingen die harten Umrisse zu vermeiden, die dem Stein- und Mosaikverband entstehen, dem weichen Linoleum aber etwas Unnatürliches verleihen.

Die geschickt gewählten Ornamente in den meisten Produkten der deutschen Linoleum-Industrie sind tatsächlich durch das Betonen der Fläche charakterisiert; ihre verschiedene Gestaltung ist aber noch durch ein Stilelement innerhalb bestimmter Grenzen gewiesen. Die Einteilung der Ornamentflächen durch Schablonen bedingt eine möglichst einfache Umrißlösung in den einzelnen Elementen. Diese scheinbare Einengung kommt selbstverständlich wieder der Gesamtwirkung zugute.

Sowohl die Grundfarbe als auch diejenige der Muster können bei dieser Herstellungsart variiert werden. Dieser Vorzug hat dem Linoleum schon heute eine weitreichende Verwendung im Spital, im Hotel, in Schulhäusern, Kirchen, wie in Einzelräumen eingetragen. Eine Variation aber, die immer geleitet ist von einem feinen Gefühl für Farbenwerte.

So sind wir denn gerade in den Linoleummustern in den letzten [illegible] eine große Zahl neuer, höchst reizvoller Farbenkombinationen gelungen, die der Zusammenstellung [illegible] innerhalb des Raumes [illegible] wieder abgewandelten Wegen der Kompositionswirkung suchen.

Linoleum ist einer der Stoffe, der den heutigen Anforderungen im Sinne der Hygiene und Raumkunst genügt. Wir besitzen im Linoleum eines der wenigen Produkte neuen Ursprungs, denen das Prädikat „modern" [illegible] zugedacht werden kann.

(H. Röthlisberger in der „Schweizerischen Baukunst.")

Als **Klebstoff für Segelleinen** empfiehlt die „Technische Rundschau" einen Kautschukkitt. Zur Herstellung desselben bringt man in einen Glasbehälter oder dgl. 10 Teile in Stücke geschnittene Guttapercha in einer Mischung von 20 Teilen Schwefelkohlenstoff, 10 Teilen Benzol und 10 Teilen Terpentinöl zum Quellen. Ist nach einigen Tagen (eventuell unter schwachem Erwärmen im Wasserbade) die Lösung erfolgt, so setzt man noch 45 Teile feingepulverten syrischen oder amerikanischen Asphalt unter Umrühren hinzu und läßt die Masse stehen, bis sich auch der letzte Zusatz aufgelöst hat. — Eine schnellere Zusammensetzung in dünnflüssigerer Form erhält man durch Verwendung einer Lösung von 10 Teilen Roh-Guttapercha in 40 Teilen Schwefelkohlenstoff mit einer solchen von 20 Teilen Asphalt in 24 Teilen Benzol. Statt Asphalt kann man auch Harz (Kolophonium) verwenden, welches jedoch auf warmem Wege zu lösen ist. — Einige neuere Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln sind durch die D. R.-P. 113 893, 156 463, [illegible] und 223 [illegible] gesetzlich geschützt. — Die zu kittenden Stellen müssen durch Benzin entfettet und dann mit [illegible] oder dgl. aufgerauht werden.

Kunstkorke. Zur Herstellung einer korkähnlichen Masse gibt Hagemann folgende Vorschrift: Zerkleinerter Kork wird mit einer Lösung von nitrierter Zellulose (Kollodiumwolle) in Aether-Alkohol getränkt und in der zur Formgebung benutzten Form so lange unter

Digitized by Google

Druck gelassen, bis ein großer Teil des Lösungsmittels verdunstet ist und die Massen auch beim Oeffnen der Form die gewünschte Gestalt beibehält, was bei kleineren Gegenständen 4 bis 6 Tage dauert. Die Formen sind durchlocht und mit Drahtgewebe ausgekleidet.

Gummiertes Isolierband. Der zu diesem gummierten Gewebe zu verwendende Kautschuk wird nicht vulkanisiert, da er seine Klebkraft erhalten soll; dem Kautschuk setzt man (teils zur Erhöhung der Bindefähigkeit, teils zwecks einer möglichst billigen Fabrikation) Harze, Pech usw. zu. Während man früher die gelösten Stoffe auf das Gewebe aufstrich, benutzt man heute die sogen. Spreading-Maschinen; das Gewebe läuft dabei über eine Walze, vor welcher ein über die ganze Breite des Stoffes reichender, unten mit engem Schlitz versehener Behälter angebracht ist, welcher die auf den Stoff aufzuteilende konzentrierte Gummilösung enthält; ein dicht über dem Schlitz gestellter Messer nimmt den Ueberschuß des Isoliermittels fort. (Nach „Technische Rundschau".)

Verfahren zur Herstellung von Kunstholzmassen aus Faserstoffen und dergleichen. Von Kaspar Windlin, Techniker in Zürich III, Malzgasse 1. Deutsche Patent-Anmeldung W. 30 541, Kl. 39b, vom 21. September 1908. Der Torf wird mit 2—3prozentiger Kochsalz-Chlorzinklösung vorbehandelt. Die Feuchtigkeit wird dann verdampft und der Torf nur soweit zerkleinert, daß seine Fasern freigelegt bleiben. Die Struktur der einzelnen Fasern bleibt erhalten. Da Torf selbst unter dem höchsten Drucke und bei Aufwendung von in die Grenzen der Oekonomie fallenden Bindemittel kein haltbares Produkt von ausreichender Dichte und Beständigkeit ergibt, so muß ihm als Füllstoff staubförmige Holzkohle, Horn-, Leder- oder Korkmehl beigefügt werden, der nicht treibt. Der Torf verliert durch diese Behandlung sein Quellungsvermögen, das bei dem Endprodukt zum Treiben Anlaß geben müßte. Eine innige Mischung der Bestandteile wird durch Kugelmühlen, Kollergänge oder andere Mahlvorrichtungen erzielt. Die Bindestoffe werden in feinster Verteilung einverleibt und das Ganze solange durchgearbeitet, bis eine vollkommen homogene Mischung erzielt ist. Dieses Gemisch wird nunmehr auf eine oberhalb des Schmelzpunktes der Bindemittel (etwa 150° C.) liegende Temperatur unter öfterem Durcharbeiten erhitzt, in die Formen einer hydraulischen Presse befördert und dort einem Druck bis zu 400 Atmosphären ausgesetzt und in den Formen belassen, bis die Temperatur erheblich unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittel gesunken ist. Das Preßgut läßt sich nun mit Schneidewerkzeugen beliebiger Art in jeder gewünschten Weise bearbeiten. Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen unter Verwendung von Torffasermaterial, Harzen, Oelen und Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Torffasermaterial vor der Weiterverarbeitung einer Behandlung mit einer Kochsalz-Chlorzinklösung unterworfen wird.

Verfahren zur Darstellung von 2, 3-Dimethylbutadien (1, 3). (Von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.) Deutsche Patent-Anmeldung B. 51 466, Kl. 12o, vom 12. Februar 1910. Es ist bekannt, daß unter dem Einfluß kochender verdünnter Schwefelsäure aus Pinakon 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien (Diisopropenyl) entsteht (A. ch. 26, 485 [1892]; Journ. f. prakt. Chemie 62, 118 [1900]), doch ist die Ausbeute hierbei nur sehr gering. Es hat sich nun gezeigt, daß sich das Pinakon und ebenso auch das Pinakolin in ausgezeichneter Weise in 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien überführen lassen, wenn man dieselben mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten. Beispiel: Pinakon oder Pinakolin werden über auf ca. 190° erhitzte Tonerdestückchen destilliert. In der Vorlage scheidet sich neben dem abgespaltenen Wasser ein niedrig siedendes Produkt ab, welches bei der fraktionierten Destillation über 70% d. Th. an 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien vom Siedepunkt 69° liefert. Analog verfährt man bei Verwendung anderer katalytischer Substanzen der erwähnten Art. Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien, darin bestehend, daß man Pinakon oder Pinakolin mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten.

Das Beizen des Hornes. Das Beizen des Hornes wird entweder angewendet, um dunkles oder scheckiges Horn tiefschwarz oder weiß, oder um helles Horn buntfarbig zu färben.

Bei allen Verfahren sucht man den beim Polieren von Horn entstehenden Glanz zu erzielen. Beim Beizen von Horn üben die dichte Struktur, der im Horn enthaltene Schwefel, häufig aber auch die frühere Ernährung des Tieres ihren Einfluß aus, so daß besonders bei farbigen Sachen die Erfolge mit ein und derselben Beize verschieden sind. Es nehmen z. B. die Hirnstellen bei buntfarbigen Sachen eine merklich andere Farbe an, auch die Spiegelseiten zeichnen sich erheblich ab. Das Beizen des Hornes geschieht stets nach dem Schleifen mit Bimsstein; alle Reste von Bimsstein sind vorher besonders aus den Ecken sauber abzuwaschen.

Schwarze Beizen.

1. Man löse 60 g Blauholzextrakt, 30 g Kupfervitriol und 20 g Eisenvitriol in 1 l Wasser, setze dann einige zerstoßene Galläpfel zu und bringe die zu beizenden Sachen ¼ Stunde bis 20 Minuten in die kochende Beize. Blauholzextrakt und Galläpfel bringt man nicht lose in das Wasser, sondern in Leinwandlappen gebunden, welche an Faden eingehängt werden. Als Beizgefäß dient ein emaillierter oder irdener Topf oder aber am besten ein Kupferkessel. Ein die Wandungen des Kessels berührendes, eingehängtes Sieb aus Kupferdraht erleichtert das Herausnehmen der Sachen. Bei wiederholtem Beizen muß die Zeit des Kochens bis zu ½ Stunde verlängert werden; nach dreimaliger Benutzung der Beize ist Erneuerung nötig, sei es durch Zusatz der genannten Beizmittel oder besser durch gänzliche Neuherrichtung der Beize, der etwas alte zugesetzt werden kann.

Gebogene oder gepreßte Sachen beizt man in lauwarmer Beize bei 36 bis 38° C Wärme, um ein Zurückgehen der Biegung oder Pressung zu verhindern. Nach dem Beizen müssen die Sachen in einem Kasten oder in Späne eingelegt, mit einer Decke gegen Luftzug geschützt werden. Schnelles Abkühlen kann man durch Einlegen in Wasser erreichen, die Politur wird aber nachher nicht so tief glänzend.

2. Kalt anzuwendende Beize. Man lege das Horn nach dem Schleifen in eine kalte alkoholische Lösung von Ursol D, 100 g auf 5 l Wasser, lasse es darin 20 bis 30 Stunden liegen, spüle gut ab und beize es noch mit einer Lösung von 5 g Kupfervitriol auf 1 l Wasser. (Ursol Teerfarbstoff der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.)

Man lege die zu beizenden Sachen während 12 bis 16 Stunden in eine Lösung von 20 g Quecksilber in 50 g konzentrierter Salpetersäure. Die Lösung wird verdünnt mit 500 g Wasser. Nach reichlichem Abspülen in fließendem Wasser legt man die Sachen während 1 bis 2 Stunden in verdünnte Schwefelleberlösung. Alsdann wird erst mit reinem, dann mit seifehaltigem, dann wieder mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Da die Beize nicht tief geht, so muß vorsichtig poliert werden.

Farbige Beizen auf hellem Horn.

Buntfarbige Sachen werden immer mit Hilfe der Teerfarbstoffe hergestellt. Bei hellem Horn wird nach dem Entfetten mit Benzin oder mit schwacher Sodalösung erst sauber abgewaschen und dann in schwach alkalischen Lösungen entsprechender Teerfarbstoffe während 1 bis 2 Stunden gekocht bzw. bei 60—80° C Wärme gebeizt. Basische Teerfarbstoffe müssen angewendet werden, und zwar für gelb: Auramin, Ledergelb oder Phosphin; für bräunlich: Vesuvin; für rot: Safranin, Azinscharlach, Fuchsin oder Rhodamin; für violett: Methylenviolett oder Methylviolett; für blau: Methylenblau oder Marineblau; für grün: Methylengrün, Malachitgrün oder Neugrün.

Farbige Beizen auf dunklem Horn.

Bunte Farben auf dunklem Horn bedingen einen hellen Untergrund, welchen man entweder in Verbindung mit der Erzielung der bunten Farbe oder vorher herstellt. Ersteres Verfahren ergibt bessere Resultate durch tiefes Eindringen der Beize mit nachfolgendem brillierenden Glanze.

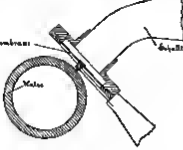
1. Weiße Beize. Man lege die entfetteten und später wieder gut abgespülten Sachen in eine Lösung von 15 bis 17 g Bleinitrat (salpetersaures Blei) auf 100 g Wasser, lasse sie entweder in der kalten Lösung 20 bis 24 Stunden oder in der auf 90° C warmzuhaltenden etwa eine Stunde liegen, spüle dann ab und entwickle das Weiß in einer drei- bis fünfprozentigen Salzsäurelösung (3 bis 5 g eisenfreie Salzsäure auf 1 l Wasser). Ein Filtrieren der Bleinitratlösung muß vorhergehen, um Kalkteilchen zu entfernen. Durch öfteres Umrühren vermeidet man Luftbläschen, welche später schwarze Flecken ergeben, da kein Bleinitrat eindringen kann. Metallgefäße bedingen ebenso Mißerfolge, wie zu tiefgehende, vom Biegen herrührende Brandstellen braun werden.

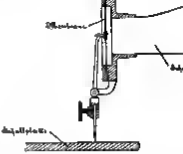
2. Perlmutterartige Beize. Man presse vor der Verarbeitung in das Horn mit Hilfe geeigneter Platten, nach vorausgehender Wärmung des Hornes, Wellen ein. Nach der Bearbeitung erscheinen diese Wellenlinien irisierend, da die jetzt welligen Fasern des Hornes verschieden durchschnitten sind. Als Beize dient die vorstehend unter 1 genannte. Ein vorausgehendes Einlegen in neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd begünstigt die Erfolge. Helles Horn läßt die Erfolge noch mehr hervortreten.

3. Farbige Beizen werden meist durch Teerfarbstoffe erzielt, wenn diese gleich mit der Bleinitratlösung gemischt werden. In den kalten Lösungen läßt man die Sachen 20 bis 24 Stunden, spült dann ab und bringt sie darauf in eine drei- bis fünfprozentige Lösung von Salzsäure (eisenfrei). Als Farbstoffe kommen namentlich die basischen Farbstoffe in Betracht; von den sauren eignen sich nur die leichtlöslichsten, wie z. B. Gelb FL, Orange G usw. Bemerkt sei, daß durch längeres Liegen in den Lösungen ein tiefes Eindringen stattfindet. Die Lösungen hält man ebenfalls 170 g Bleinitrat auf 1 l Wasser; an Farbstoff reichen meist 1 bis 10 g pro Liter aus. Einzelne Farbstoffe können auch, ohne daß Ausscheidungen eintreten, warm angewendet werden.

4. Schildpattartige Beize für Horn. Hierzu eignet sich nur helles Horn. Man legt die Gegenstände kurze Zeit in verdünnte Salpetersäure, um einen goldgelben Untergrund zu bekommen. Man spült dann gut ab und bringe in Tupfen eine dicke breiartige Mischung von gelöschtem Kalk und Mennige (Minium) darauf. Der Schwefelgehalt des Hornes verbindet sich an diesen Stellen mit dem Blei der Mennige zu Schwefelblei, welches die dunklere Farbe ergibt. Soll ein rötlicher Untergrund kommen, so muß vorher in einer Rotholzlösung unter Zusatz von etwas Aetznatron kalt vorgebeizt werden. (Zeitschrift für Drechsler.)

Digitized by Google





KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Mülhausen i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Kruman), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. April 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. — Zuschrift. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 7

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber Schallplattenfabrikation.

Von Ingenieur Wilhelm Kalent in Hannover-Linden.

Das Grammophon, über dessen Bedeutung als Bildungs- und Unterhaltungsmittel man wohl kaum noch im Zweifel sein wird, stellt zur Zeit einen Industriezweig dar, dessen Umfang und Bedeutung man häufig noch sehr unterschätzt. Allein die in Deutschland mit der Herstellung von Schallplatten beschäftigten Fabriken bieten Tausenden von Arbeitern einen dauernden und lohnenden Erwerb, ganz abgesehen von den damit indirekt im Zusammenhang stehenden Fabrikationsgebieten, und es scheint daher am Platze, einmal näher die Entstehung der Schallplatten in einem modernen Betrieb zu schildern.

Membran
Schalltrichter
Walze

Fig. 1 Schalldose des Phonographen.

Bevor ich auf die eigentliche Herstellung der zur Zeit im Handel befindlichen Schallplatten näher eingehe, möchte ich kurz die Funktion und Bedeutung des Grammophons erwähnen. Das Grammophon verdankt seine Entstehung dem im Jahre 1877 von Edison erfundenen Phonographen und ähnelt demselben insofern, als auch hier bei der Aufnahme eines Gespräches, Musikstückes etc. die in die Schalldose eingebaute Membrane durch die darauf einwirkenden Töne in Schwingungen versetzt wird, welche mittels eines kleinen Stiftes entsprechende Eingrabungen in der sich daran vorbeibewegenden Walze bezw. Platte hinterlassen. Bei der Reproduktion versetzt der Membranstift, unter welchem sich die Eingrabungen der Walze bezw. Platte wieder fortbewegen, die ihn tragende Membrane in Schwingungen und ruft dadurch die Töne wieder hervor. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Apparaten besteht darin, daß bei der Schalldose des Phonographen (Fig. 1) der Stift in der Mitte der Membrane senkrecht zu derselben angeordnet ist, wobei die den Schwingungen entsprechenden Eingrabungen in der Walze sich als mehr oder weniger starke Vertiefungen darstellen; beim Grammophon dagegen (als solches im Jahre 1887 zuerst von Berliner eingeführt) überträgt die Membrane ihre Schwingungen auf das eine Ende eines Doppelhebels (Fig. 2), während die am anderen Ende desselben befindliche Nadel seitliche Bewegungen ausführt. Die Eingrabungen in der Schallplatte sind also in diesem Fall feine Linien mit mehr oder weniger starken seitlichen Abweichungen, aber von gleichbleibender Tiefe.

Membrane
Schalltrichter
Schallplatte

Fig. 3 Schalldose des Grammophons.

Vergegenwärtigt man sich nun, daß bei den mit den modernen Schallplatten wiedergegebenen Musikstücken Töne häufig vorkommen, die zu ihrer Entstehung 3 bis 4000 Schwingungen in der Sekunde erfordern, so kann man sich eine Vorstellung davon machen, mit welcher Sorgfalt und Sauberkeit bei der Herstellung der Schallplatten vorgegangen werden muß, um vor allem die Entstehung störender Nebengeräusche zu vermeiden.

Auf die großen Schwierigkeiten und bedeutenden Unkosten, die schon die Beschaffung wirklich einwand-

Digitized by Google

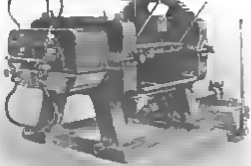


Fig. 3. Mischwalzwerk.

ihrer Originalaufnahmen dem Fabrikanten bereiten, sei nur kurz hingewiesen. Denn ganz abgesehen von der Beschaffung und Instandhaltung der sehr kostspieligen Aufnahmeapparate, sowie der besonders vorbereiteten Wachsplatten, ist auch ein kunst- und sachverständiges Personal erforderlich, um unter Beobachtung aller Feinheiten, die Vorträge der oft hoch honorierten Künstler in exakter Weise für eine getreue Wiedergabe auf der Platte festzuhalten. Nun erst beginnt die Fabrikation der eigentlichen Schallplatten, von denen jede eine absolut genaue Kopie der Wachsplatte darstellen soll.

Die Masse, die zur Herstellung der handelsüblichen Schallplatten dient, muß naturgemäß den vorerwähnten Ansprüchen genügen. Einerseits muß sie, um die beim Pressen verwendeten sehr empfindlichen Matrizen möglichst zu schonen, im warmen Zustande völlig plastisch und von ganz gleichmäßiger Beschaffenheit, d. h. frei von irgendwelchen härteren Bestandteilen sein, andrerseits muß die Masse im gepreßten Zustande eine sehr saubere Oberfläche von hohem Glanz aufweisen und eine bedeutende Härte besitzen, damit die Platte bei möglichst langer Spieldauer eine exakte und von Nebengeräuschen freie Wiedergabe der Stücke ermöglicht.

Außer den Hauptbestandteilen, wie Schellack und Lampenruß sind noch verschiedene andere Stoffe in der Masse enthalten, deren Zusammensetzung und Beimischung meist ein geheimgehaltenes Verfahren der einzelnen Fabriken darstellt. Um nun die erforderliche innige Vermischung und feine Verteilung der verschiedenen Substanzen zu erreichen, ist eine längere Behandlung auf besonderen Mischmaschinen erforderlich, von denen die wichtigste das sogenannte **Mischwalzwerk** (Fig. 3)[1] ist. Die Walzen dieser Maschinen, aus einem besonderen Hartguß mit geschliffenen und polierten Oberflächen, sind innen hohl und werden mittels Dampf dauernd geheizt. Zwischen diesen Walzen werden nun die zu verarbeitenden Stoffe zerquetscht, erwärmt und miteinander gemischt, und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis die erforderliche gleichmäßige Beschaffenheit erreicht ist. Zu einem Teil werden auch abgenutzte Platten und solche, die sich nach dem Pressen als fehlerhaft erwiesen haben, der frischen Masse zugesetzt, natürlich im zerkleinerten Zustande, deren Zerkleinerung wird auf besonderen kleinen Mühlen (Exzelsior-, Kugel-Mühlen u. a.) bewirkt.

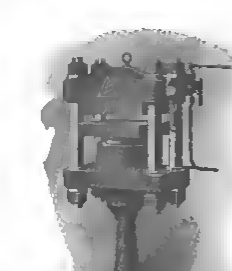
Ist nun die Masse in dieser Weise genügend behandelt, so wird sie für die eigentliche Presserei vorbereitet. Um dem Presser nämlich die Möglichkeit zu geben, die für eine bestimmte Plattengröße jeweils vorgeschriebene Menge an Masse leicht bestimmen und dieselbe für den Preßvorgang bequem wieder erwärmen zu können, wird die Masse, so wie sie aus dem Mischwalzwerk kommt, in den **Teilkalander** (Fig. 4) gebracht. Diese Maschine besteht auch aus zwei geschliffenen und mit Dampf geheizten, übereinander liegenden Hartgußwalzen, zwischen denen die eingeführte Masse zu einer ganz gleichmäßigen, wenige Millimeter starken Schicht von bestimmter Breite ausgewalzt wird. Unmittelbar nach dem Verlassen der Walzen läuft die Masse über ein Transportband und passiert hierbei zunächst vier rotierende scheibenförmige Messer, welche die Masse in vier gleichbreite Streifen teilt, und am Ende des Transportbandes vier kranzförmig auf einer Welle angeordnete Messer, welche quer zur Bewegungsrichtung laufende Einschnitte in gleichem Abstand voneinander hinterlassen. Die ausgewalzte Masseschicht ist also nach Verlassen dieser Maschine in lauter gleichgroße rechteckige Felder geteilt. In diesem Zustand passiert die Masse einen ca. drei Meter langen eisernen Tisch, dessen innere Hohlräume von Kühlwasser durchflossen sind. Auf diesem Kühltisch erstarrt die Masse soweit, daß sie spröde wird und am Ende des Kühltisches den Einschnitten entsprechend zu ganz gleichen Tafeln gebrochen werden kann, um nun der Presserei zugeführt zu werden. Bevor ich zur eigentlichen Presserei übergehe, sei kurz die Beschaffenheit und Herstellung der **Preßformen** geschildert.

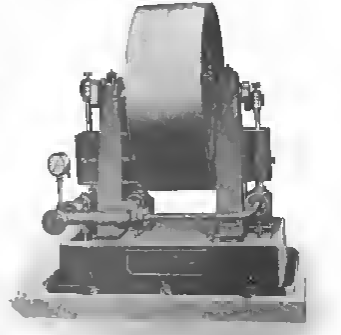
Die Wachsplatte wird, nachdem sie unter dem Aufnahmeapparat mit den Aufzeichnungen des Vortrages (der sog. Berliner Schrift) versehen ist, in ein galvanoplastisches Bad gebracht und hier mit einem sehr feinen metallischen Niederschlag versehen, ein Verfahren, welches zu seiner sachgemäßen Ausführung eine genaue Kenntnis der elektrolytischen Vorgänge erfordert. Dies in seinen gesamten Einzelheiten zu schildern, würde an dieser Stelle zu weit führen. Die im Bade entstandene sehr feine Metallschicht wird nun von der Wachsplatte vorsichtig abgetrennt und auf der Rückseite sauber ge

Fig. 4. Teilkalander.

---

[1] Für Ueberlassung der Bildstöcke zu den Figuren 3, 4, [illegible] 8 u. 9 sei den Lindner [illegible] A.-G. in Hannover-Linden bestens gedankt.





ebnet, damit nicht irgend welche Blasen oder sonstige Unreinigkeiten bei der späteren Platte unerwünschte Eindrücke hinterlassen. Die Bildseite dieser Klischees, d. h. die eigentliche Abdruckseite muß natürlich unverletzt bleiben, da jede Verletzung der Oberfläche sich später als Nebengeräusch kennzeichnen würde. Um dünne Klischees nun für eine längere Verwendung haltbar zu machen, wird es auf eine Kupfer- oder Messingplatte von 2—3 mm Stärke aufgelötet; dies geschieht in der Weise,

Fig. 5. Preßform

daß man die eine Seite dieser Platte sowie die Rückseite des Klischees zunächst fein verzinnt und dann die beiden Platten mit den verzinnten Flächen im warmen Zustand zusammenpreßt. Hierzu werden im allgemeinen die gleichen Pressen verwendet, die zur Herstellung der Schellplatten dienen und weiter unten noch beschrieben sind. Die Klischees im fertigen Zustand Matrizen genannt, werden nun in die Preßform eingesetzt, die in Fig. 5 im Querschnitt dargestellt ist. Der innere Hohlraum der geschlossenen Form entspricht genau der fertigen Platte, während der äußere Ringraum zur Aufnahme der überschüssigen Masse dient. Der in der Mitte befindliche Stift dient einerseits zur Zentrierung der beiden Formhälften zueinander, andererseits hinterläßt er in der fertigen Platte das Loch zur Zentrierung derselben auf der Sprechmaschine.

Fig. [illegible] Hydraulische Preßpumpe

Fig. 6. Hydraulische Schallplattenpresse

In der Presserei sind nun die Pressen gewöhnlich in Reihen von 4—6 Stück nebeneinander aufgestellt und an das gemeinsame Druckwassernetz angeschlossen. Im Abstand von etwa ein Meter steht jeder Presse gegenüber je eine gußeiserne Heizplatte mit sauber geschliffener Oberfläche von ca. 1 × ½ Meter Größe, die in den meisten Fällen mit Dampf, vielfach aber auch mit Gas geheizt werden; der daran arbeitende Presser steht zwischen Presse und Heiztisch, so daß er, ohne seinen Standort verlassen zu müssen, sowohl am Heiztisch, wie an der Presse arbeiten kann.

Die **hydraulische Presse** (Fig. 6) besteht im wesentlichen aus dem, auf einem Fuß aufgesetzten Stahlzylinder, in welchem sich der Preßkolben bewegt, und dem von vier Säulen gehaltenen Kopfstück. An dem letzteren befindet sich die Preßplatte, sowie der auf dem Kolben ruhende Preßtisch sind innen hohl und werden dauernd von Kühlwasser durchlaufen. Rechts am Kopfstück befindet sich ein 2spindliger Steuerapparat für den Druckwassereintritt und Ablauf. Der Druck, den die Pressen im allgemeinen ausüben, beträgt ca. 100000 kg.

Jeder Presser erhält nun gewöhnlich zwei kompl. Preßformen mit Matrizen und eine ausreichende Menge Massetäfelchen, sowie die Etiketts mit dem Firmenaufdruck und Angabe des Textes der Platte, mit denen er folgendermaßen verfährt. Während sich stets die eine Preßform in der Presse unter Druck befindet, liegt die zweite Form geöffnet auf dem Heiztisch zum Anwärmen; gleichzeitig sind auch eine Anzahl Massetäfelchen auf dem Heiztisch ausgebreitet. Ist nun die zur Herstellung einer Platte erforderliche Anzahl Täfelchen genügend durchgewärmt und daher plastisch, so legt der Presser zunächst ein Etikett in die eine Formhälfte, hebt dann die Massetäfelchen mit einem Schieber von dem Heiztisch ab, ballt sie mit der Hand zusammen und bringt sie in die Form, die dann geschlossen wird. Während dieser Zeit ist die in der Presse zwischen den gekühlten

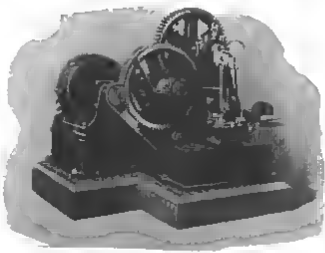


Fig. 8. Hydr. Preßpumpe mit elektr. Antrieb

Preßplatten befindliche Form erkaltet und die Masse darin erstarrt. Diese Form wird nun herausgenommen und dafür die neu gefüllte Form in die Presse gebracht und unter Druck gesetzt. Die fertig gepreßte Form wird dann geöffnet und nach dem die gepreßte Platte herausgenommen ist, wieder mit dem Preßtuch zur Aufnahme einer Masse vorbereitet. Ein Presser ist so im Stande, am Tage etwa 200 gute Platten herzustellen.

Das zur Speisung der Pressen erforderliche Druckwasser von mindestens etwa 200 Atmosphären Spannung wird von einer hydraulischen Preßpumpe mit Riemen- oder Elektromotor-Antrieb (Fig. 7 und 8) erzeugt und ansschließlich in einem Druckwasserreservoir (Akkumulator) (Fig. 9) kommt gedrückt und darin aufgespeichert. Der Akkumulator besteht aus einem hohlen Stahlgußcylinder, in welchem sich ein stählerner Kolben auf und nieder bewegt, dieser Kolben ist durch einen großen Stapel gußeiserner Gewichtsplatten, die mit vier Traganstangen am oberen Kopfkreuz aufgehängt sind, belastet und diese Belastung entspricht genau dem niederdrückenden Wasserdruck. Die Förderung der Preßpumpe entspricht dem durchschnittlichen Wasserverbrauch, der jedoch in einem solchen Betrieb naturgemäß sehr schwankender ist. Während einer Zeit, in der wenig Preßwasser verbraucht wird, fördert die Pumpe den Akkumulator bis zur ganzen Höhe auf in seiner höchsten Stellung schaltet dieser mittels einer besonderen Vorrichtung die Preßpumpe ein, derart, daß diese zwar weiter läuft, aber dabei kein Hochdruckwasser mehr erzeugt und demzufolge auch keine Betriebskraft beansprucht. Erfolgt nun eine starke Druckwasserentnahme, so gibt der Akkumulator derselbe so lange aus seinem Inhalt her, schaltet aber auch gleichzeitig die Preßpumpe wieder ein, so daß diese nicht wieder mit Druckwasser spart. Eine derartige Anlage bedarf außer gelegentlichem Schmierung nahezu fast gar keiner Wartung.

Die Schellplattee sind, wie sie aus der Presserei kommen, zwar im wesentlichen fertig, haben aber am Rande gewöhnlich noch einen mehrfachen Grat, der durch Abschleifen beseitigt wird. Hierzu dienen besondere kleine Schleifmaschinen, in denen wird die Schellplatte zwischen zwei ebenso rotierenden mit weichem Filz belegten Metallscheiben gehalten, während der Schleifende Arbeiter mit seinen beiden Händen den Grad entfernt und dann dem Kegel führt. Nun erst ist die Schallplatte fertig und kann, nachdem sie noch einer sorgfältigen Prüfung unterzogen ist, verpackt und für den Versand vorgerichtet werden.

Fig. 9. Hydr. Accumulator

Herstellung und Anwendung von Ambroid und anderen Bernstein-Ersatzmitteln durch Schmelzen, Giessen und Pressen.

Von Dr. Franz Erban in Wien.

Durch eine kürzlich in den Tagesblättern erschienene Notiz[*] über den Ausgang eines zwischen einer Wiener Bernsteinwarenfabrik und den Königlich Preußischen Bernsteinwerken in Königsberg geführten Patentprozesses wurde die Aufmerksamkeit wieder auf ein Gebiet gelenkt, welches verhältnismäßig weniger bekannt ist, wenngleich dessen Erzeugnisse in den größten Mengen verbraucht werden und einen wichtigen Handelsartikel bilden, nämlich die Fabrikation künstlicher Bernsteinmassen (sog. Ambroid).

Wie als bekannt vorausgesetzt werden kann, kommt als Fundstätte für Bernstein nur die ostpreußische Küstengegend in Betracht, aber die Ausbeute an schönen, fehlerfreien Stücken, die sich ohne weiteres zu Bernsteinwaren, unter denen die Zigarrenspitzen wohl eine der wichtigsten sind, verarbeiten lassen, ist eine relativ geringe, während man gleichzeitig kleinere Stücke in erheblichen Mengen gewinnt.

Es war daher schon lange das Streben der Bernsteinwarenerzeuger, ein Verfahren zu finden, welches einerseits gestatten würde, dieses billige und in großen Mengen erhältliche Rohmaterial auch zu größeren Gegenständen verwenden und gleichzeitig auch die bei der Verarbeitung resultierenden Abfälle wieder verwerten zu können. Nachdem Bernstein als ein, wenn auch fossiles Harz doch die allgemeinen Eigenschaften der Körper dieser Gruppe noch zeigt und durch Erhitzen zunächst weich und teigförmig, dann endlich dickflüssig wird, war eine Richtung zur Lösung des Problemes gegeben und handelte es sich nun um die zweckmäßigste Art und Weise der Ausführung. Daneben fehlte es aber auch nicht an Versuchen, als Surrogate brauchbare, bernsteinähnliche Massen aus anderen Rohstoffen herzustellen.

Es dürfte daher nicht ohne Interesse sein, über den Entwicklungsgang dieser Industrien eine kurze Übersicht zu geben und der wichtigsten meist in Patenten niedergelegten Fortschritte zu gedenken.

Die Versuche, aus Bernsteinstückchen durch Pressen der durch Erhitzen weich und plastisch gemachten Masse in rechteckigen Kastenformen (sog. Kartanenformen) zusammenhängende Platten zu erzeugen, welche dann in Stäbe zerschnitten, zur Fabrikation von Zigarrenspitzen verwendet wurden, reichen bis in die 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück und erhielten Dr. E. Schrader und E. Dameke in Königsberg i. J. 1878 ein D. R.-P. 4619 auf Verfahren und Apparat zum Schmelzen von Bernstein, welches die Herstellung derartiger Platten betrifft.

Die durch unmittelbares Zusammenpressen der in der Preßform bis zum Weichwerden erhitzten Bernsteinstücke ergaben jedoch [illegible] infolge der nicht immer vollkommenen Verschmelzung resp. Schweißung der benachbarten Stücke sowie vorhandener Inhomogenitäten des Materiales, welche bei der folgenden mechanischen Verarbeitung zum Vorschein kamen, nur ein minderwertiges Surrogat, bis es C. Weinbach in Wien gelang, ein Verfahren zu finden, welches diese Fehler auf einfachste Weise beseitigte und den Gegenstand eines vom Erfinder in Gemeinschaft mit der Firma A. Trebitsch am 25. März 1879 in Österreich angemeldeten und im Band 29 Fol. 465 des Privilegien-Archives eingetragenen geheim gehaltenen Privilegiums bildete. Das Wesen dieses Verfahrens bestand darin, daß man die zu verschmelzenden Abfälle nicht in der Preßform selbst erhitzt, sondern diese Erweichung in einem darunter befindlichen Behälter vornimmt und sodann die erhaltene plastische Masse unter hohem hydraulischem Druck durch die mit feinen Löchern versehene Zwischenwand — das sogenannte Transport- oder Amalgamierstück — aus dem Schmelzkessel in die eigentliche Form preßt, wobei die körnigen Stücke zuerst in Fadenform gebracht werden und sich dann in der anliegenden zweiteiligen, später dann einteiligen Kastenform zu einer vollständig homogenen Masse verbinden müssen. Durch diese erfolgreichen Arbeiten war die Grundlage für eine rationelle Fabrikation von Bernsteinwaren aus kleinen Stückchen gegeben und fast alle späteren Patente repräsentieren eigentlich nur konstruktive Varianten zur Anwendung dieses Prinzipes für die Herstellung bestimmter Artikel.

Es ist leicht zu begreifen, daß die von Trebitsch & Weinbach angewendete Arbeitsweise trotz aller Vorsicht nicht lange geheim blieb und fand dieselbe in gleicher oder nur wenig davon verschiedener Art bei anderen Firmen der Branche Anwendung, so auch bei den ostpreußischen Bernsteinwerken der Fa. Stantien & Becker, was Anlaß zu einem langwierigen Prozeß gab, welcher durch den bekannten Anwalt Dr. A. Gellin erfolgreich geführt, mit der Anerkennung der Rechte der Erfinder endete.

B. Borowski in Stargard ließ sich durch D. R.-P. 20442 und ein entsprechendes österr. Privilegium — Bd. 33 pag. 201 vom J. 1882 — ein Verfahren zur Vereinigung von kleinen Bernsteinstücken zu größeren Blöcken schützen, dessen Prinzip darin bestand, die

---

[*] In der „Neuen Freien Presse“ vom 19. Februar war folgender Bericht zu finden:

[Patentprozeß gegen den preußischen Fiskus.] Ein interessanter Prozeß wurde vor kurzem durch ein Urteil des Obersten Gerichtshofes endgültig entschieden. Der Gesellschafter Ernst Simon der Firma Gebrüder Simon in Wien hat im Jahre 1902 ein Verfahren zum Pressen von Bernsteinspitzen erfunden, für diesen Artikel in wichtigen Ländern zur Patentierung angemeldet. Kurz darauf trat er an die königlich preußischen Bernsteinwerke in Königsberg heran, um wegen Erteilung von Lizenzen für alle ausländischen Patente zu verhandeln. Auf Einladung der Firma Gebrüder Simon besuchte der Direktor der Bernsteinwerke die Fabrik der Firma und erklärte nach genauer Besichtigung derselben, daß er den praktischen Wert der Erfindung nur dann beurteilen könne, wenn ihm eine komplette Maschine zur Erprobung des Verfahrens in der Fabrik der Bernsteinwerke für längere Zeit überlassen werde. Diesem Wunsche wurde bereitwillig Folge geleistet. Die Unterhandlungen [illegible] jedoch, indem die Vorschläge der Firma Gebrüder Simon ohne Angabe von Gründen lediglich unter Berufung auf die Entscheidung des preußischen Handelsministeriums abgelehnt und trotz aller Bemühungen Gegenvorschläge nicht erstattet wurden. Einige Zeit [illegible] wird, die Firma Gebrüder Simon, daß die Bernsteinwerke Versuche machten, um auf Grund eines dem patentierten ähnlichen Verfahrens Bernsteinspitzen zu pressen, ohne daß jedoch diese Bestrebungen praktisch fühlbare Resultate gehabt hätten. Erst nachdem die Leitung der Bernsteinwerke an den Geheimen Bergrat Matthias übergegangen war, wurden im Jahre 1907 solche Bernsteinspitzen in größeren Mengen auf den Markt gebracht und als die Vorstellungen, welche die Firma Gebrüder Simon deshalb beim preußischen Handelsministerium erhob, fruchtlos blieben, klagte deren Gesellschafter Ernst Simon durch Dr. Hermann Roth den preußischen Fiskus, vertreten durch die Direktion der Königlichen Bernsteinwerke, sowohl in Berlin als auch in Wien wegen Patenteingriffes. Dieser Klage wurde vom Handelsgericht in Wien auf Grund eines umfangreichen Zeugenbeweises sowie, wie das Urteil sagt, auf Grund eines schlüssigen und überzeugenden Gutachtens der Sachverständigen, Kommerzialrates Ingenieur Artur Ehrenfest und Dozenten Dr. Franz Erban, vollinhaltlich stattgegeben. Dieses Urteil wurde vom Oberlandesgericht und jetzt auch vom Obersten Gerichtshof in allen Punkten bestätigt. In Berlin ist das Verfahren noch nicht abgeschlossen.

[Nach unseren Informationen wurde auch in Berlin in erster Instanz die Übereinstimmung des von den Königl. Preuß. Bernsteinwerken in Königsberg angewendeten Verfahrens mit dem von Simon patentierten anerkannt, jedoch letzteren ein Vorbenutzungsrecht zugesprochen worden.]

Digitized by Google

Bernsteinstücke mit einer luftdichten Schicht einer das Entweichen der beim Erhitzen eintretenden Dämpfe hindernden Kittmasse zu überziehen.

1882 nahm R. Rönning in Gablonz ein D. R.-P. 22729 auf Bernstein-Imitationen und Verfahren zu deren Herstellung (durch Gießen einer Kolophoniummasse).

Lehmann in Dresden, welcher sich bereits durch D. R.-P. 9444 einen Apparat zum Schmelzen von Kopal und Bernstein hatte schützen lassen, nahm im J. 1886 ein weiteres D. R.-P. 40892 auf eine verbesserte Neuerung an demselben.

Um eine gute Vereinigung der Bernsteinstücke zu erzielen, hatte es sich als notwendig ergeben, die Bernsteinstücke durch mechanische Reinigung und Entfernung der äußeren Kruste durch Abkratzen oder Abreiben vorzubereiten. Eine weitere Verbesserung in dieser Hinsicht erstrebte Fr. **Spiller** in Wien, indem er in einem am 7. Okt. 1887 eingereichten, Bd. 37, S. 2858 eingetragenen österr. Privilegium auf ein Verfahren zur Vorbereitung für das Schmelz- und Schweiß-Verfahren empfahl, die zweckmässig zerkleinerten Bernsteinstücke durch Erhitzen auf 130—200° C im Vakuum von den dabei auftretenden Dämpfen und flüchtigen Stoffen zu befreien und dann eine nochmalige Entrindung vorzunehmen.

In einem weiteren Privilegium vom 28. VIII. 1890, eingetragen Bd. 41, pag. 451, auf ein „Eigentümliches Verfahren, mit Hilfe eines neuartigen, die gleichmäßige Durchwärmung der Bernsteinmasse und das Entweichen der hierbei sich bildenden Dämpfe ermöglichenden Apparates aus kleinen Stücken oder Abfällen gereinigten Bernsteins mit oder ohne Zusätze Bernsteinstäbe in verschiedener Stärke zu erzeugen“, betont er die Wichtigkeit der gleichmäßigen Durchwärmung der Preßformen behufs Erzeugung homogener von toten Adern freier Stäbe und Zylinder und beschreibt eine Preßvorrichtung, bei welcher die einteiligen stählernen Preßformen mit Hohlräumen resp. Schlitzen zum Zwecke der allseitigen Erwärmung auf ca. 200° C versehen sind. Der in einer besonderen Kammer durch Wärme erweichte Bernstein wird durch die Oeffnungen einer Siebplatte in die am oberen Ende durch einen Deckel geschlossenen einzelnen Röhrenformen, deren Länge bis 30 cm ist und deren Querschnitt verschieden (rund, oval oder quadratisch) sein können, gepreßt. In einem solchen Stahlstück können 2—100 Formen angeordnet sein. Die gebildeten Dämpfe entweichen durch Bohrungen des Deckels, da sie sonst noch die gepreßte Masse verwittern würden. Nachdem sich Bernstein beim Erkalten stärker zusammenzieht, wie Stahl, lassen sich die erzeugten Bernsteinstäbe oder Zylinder leicht aus den Formen herausnehmen. Durch die Erzeugung von Stäben soll der früher beim Zerschneiden der Blöcke und Platten unvermeidliche Verlust erspart werden, indem man die Stäbe dann nur nach der Länge zerteilt.

Stantien & Becker in Königsberg nahmen 1891 wieder ein D. R.-P. 64404 auf ein Verfahren zum Entrinden von Bernstein, Kopalen und mit diesen verwandten Harzen.

F. **Egge** in Bridgeport erhielt 1891 ein D. R.-P. 66863 auf ein Verfahren zur Herstellung größerer Gebrauchsgegenstände aus kleinen Bernsteinstücken durch Zusammenpressen der vorher entrindeten Bernsteinstücke in der mit einem Mitteldorn versehenen zerlegbaren Fertigform unter gleichzeitiger Erhitzung derselben auf 230—250° C, also ohne Benützung des Amalgamierstückes, so daß die erhaltenen Preßprodukte noch mit den Mängeln der Methoden des direkten Pressens behaftet sein mußten.

Ein D. R.-P. 70211 von **Heller** in Erlangen aus dem Jahre 1892 auf ein Verfahren zur Herstellung von Bernstein-Imitationen aus Knochenmasse durch Imprägnieren mit einer Lösung von Bichromat in Oel kommt wegen des ganz fremdartigen Ausgangsmateriales hier nicht weiter in Betracht.

A. **Spiller** in Wien erhielt am 8. Februar 1893 ein österr. Privilegium, eingetragen Bd. 43, S. 3419, auf eine Neuerung in der Herstellung von Bernsteingegenständen betreffend Gießen von Bernsteingegenständen in zweiteiligen Formen, wobei er ebenfalls eine größere Anzahl von Formen in den Bohrungen eines Stahlstückes anordnet, welche durch Eingießen der geschmolzenen Bernsteinmasse gefüllt werden sollen. Im übrigen handelt es sich hier auch wieder um einen dem oben besprochenen Verfahren von Fr. **Spiller** analogen, nur durch die Benützung zweiteiliger Formen unterschiedenen Vorgang. Mit Rücksicht auf das erwähnte Privilegium von Fr. **Spiller** mußte die von A. **Spiller** angewendete Variante als sehr naheliegend und selbstverständlich erscheinen.

H. **Thürfelder** und W. **Lebbeeuw** in Berlin erhielten 1894 ein D. R.-P. 81540 auf eine Vorrichtung zum Gießen von Zigarrenspitzen oder ähnlichen Gegenständen aus erweichter Harzmasse, wobei es sich auch wieder um einen Preßvorgang handelt, indem die breiartig erweichte Masse durch äußeren Druck in die Formen emporgetrieben wird. Die Herstellung der Spitzen erfolgt in zweiteiligen Formen mit eingelegten Kernstäben, welche durch mit Durchgangsöffnungen versehene Kolben gestützt werden, und geeigneter Deckstücke.

Die in der Folge unternommenen Versuche, direkt fertige Spitzen mit Hohlraum und allen Unterschneidungen, besonders der als Biss bezeichneten Einkerbung am einen Ende durch Pressen herzustellen, ergaben jedoch stets unbefriedigende Resultate und zwar aus folgenden Gründen. Zunächst bedingte dies unter allen Umständen die Anwendung mehrteiliger zerlegbarer Formen, deren genaue Zusammensetzung trotz der erforderlichen großen Aufmerksamkeit durch die bei wiederholter Benützung rasch eintretende Abnützung immer mangelhafter wurde und dadurch starke Gratbildungen verursachte. Um diese Fehler nicht zu groß zu machen, durfte man in den angewendeten Drücken nicht zu hoch gehen, und dies bewirkte wieder eine geringere Härte und Widerstandsfähigkeit der erhaltenen Spitzen, sowie eine unvollständige Ausfüllung der unmittelbar hinter scharf abgesetzten Unterschneidungen liegenden Formpartien durch die dickflüssige Masse, welche beiden Umstände sich namentlich bei dem am stärksten beanspruchten Biß zeigten. Die Fabrikanten griffen daher immer wieder darauf zurück, stabförmige Zwischenprodukte ohne Bohrung und ohne scharfe Unterscheidungen herzustellen, welche durch Anwendung einfach profilierter Formen das Pressen unter höherem Druck und die Erzielung dichter und homogener Stäbe gestatten, aus denen dann durch Bohren, Abdrehen und Anbringung der Einkerbungen und Unterschneidungen die Spitzen fabriziert wurden. Hierbei suchte man natürlich, durch zweckmäßige Profilierung der Zwischenprodukte den Materialverlust tunlichst zu verringern.

In diese Richtung gehört zunächst ein von E. **Halechmeen** in Wien am 22. Dez. 1900 angemeldetes und am 15. Oktober 1901 erteiltes Oest. Patent 9560 auf ein Verfahren zur Erzeugung eines für die Herstellung von Mundstücken, Zigarren- und Zigarettenspitzen dienenden Vorproduktes, nach welchem ein Stengel in der Form eines zweiseitig abgeplatteten Zylinders gepreßt, welcher sodann in die erforderlichen Längen zerschnitten, dann noch nach einer in schräger Richtung durchgelegten Ebene so halbiert werden, daß man aus den Teilen zwei gegeneinander verdrehte Spitzen herausdrechseln konnte, wobei allerdings noch ziemlich viel Masse abfällt.

Obwohl man bei der Verwendung des Verfahrens von **Weinbach** [illegible] nach dem Oeffnen der

Digitized by Google

Preßformen aus den schwach konischen Bohrungen des Amalgamierstückes entsprechend der Dicke dieser Platte kleine verjüngte Bernsteinstängelchen erhielt, die auch zu kurzen Einsätzen etc. verwendet werden konnten, gelang es erst E. Simon in Wien, durch ein von ihm ausgearbeitetes und am 27. Oktober 1902 in Oesterreich, am 14. Dez. in Deutschland zum Patent angemeldeten Verfahren, (welches durch Erteilung des Oesterr. Patents 19784, D. R.-P. 146431 in beiden Staaten auch geschützt wurde,) zur Herstellung konischer oder abgesetzter Spitzen aus Ambroid eine zur praktischen Anwendung im großen geeignete Fabrikationsmethode zu schaffen.

Von der Ueberzeugung ausgehend, daß nur solche einteilige Formen auf die Dauer der Einwirkung von Druck und Hitze Stand halten und daß die Herstellung einer harten und hinreichend widerstandsfähigen Ambroidmasse nur in solchen Formen möglich ist, welche die Anwendung sehr hoher Drucke gestatten, verzichtete er auf die gleichzeitige Anbringung von Bohrungen und Unterschneidungen und strebte die Erzeugung von so geformten Zwischenprodukten an, welche sich der endgültigen Gestalt der gebrauchten Spitzen so weit als möglich annähern, indem er denselben die Form des die Spitze umhüllenden Kreis-Konoides gab, dessen eine Basisfläche ein Kreis vom Durchmesser gleich der Stärke der Spitze ist, so daß an diesem Ende nur eine Abrundung der Kante erforderlich ist, während die zweite Basisfläche als eine sehr schmale langgestreckte Ellipse betrachtet werden kann, deren große Axe gleich dem Durchmesser des Grundkreises ist, während die kleine Axe die Stärke des Mundstückes bedingt. Der Biß wird dann durch Anbringen einer entsprechenden Einkerbung hergestellt, so daß sich der Materialverlust auf den unvermeidlichen Abfall durch Bohrung des Kanales und Einschneiden des Bisses reduziert und somit tatsächlich das mit Rücksicht auf die Erzielung widerstandsfähiger Ambroidmassen praktisch erreichbare Minimum repräsentiert.

Nachdem infolge der stärkeren Kontraktion der Ambroidmasse selbst cylindrische Stäbe, die in einteiligen Formen gepreßt wurden, sich leicht herausnehmen lassen, gelingt dies um so leichter bei dem von Simon hergestellten originellen Zwischenstadium von Zylinder und Kegel, wobei die Entnahme noch dadurch erleichtert wird, daß es bei der Verwendung einteiliger durch Anbringung entsprechend profilierter Bohrungen in einem massiven Stahlblock hergestellter Formen keine Längsgrate gibt, welche die Preßlinge zurückhalten würden. Außer den beschriebenen Konoiden lassen sich auch abgesetzte resp. abgestufte Preßlinge in gleicher Weise erzeugen.

Um den durch die im Schmelzraum zurückbleibende sog. Tellerplatte bedingten Materialverlust zu verringern und die Produktion durch eine bessere Ausnützung der Presse rationeller zu gestalten, brachte Simon nicht nur in einer Formplatte eine größere Anzahl von Hohlräumen nebeneinander an, sondern er stellte außerdem auch mehrere solcher Formplatten etagenförmig übereinander, so daß die Hohlräume in einer Richtung liegen und kommunizieren. Zwischen dem Erhitzungsraum und der ersten Formplatte wurde eine Siebplatte eingeschaltet, welche die Rolle des Amalgamierstückes spielt. Zwischen je zwei Formplatten werden gelochte Bleche eingelegt und dadurch beim Uebertritt der Masse in die folgende Formplatte eine neuerliche Mischung und Homogenisierung bewirkt. Diese Anordnung hat weiterhin den großen Vorteil, daß sich die Zusammensetzung der Formen, deren Etagen durch abwechselnd eingreifende Zapfen und entsprechende Bohrungen in der richtigen Lage gehalten werden, sehr einfach gestaltet, worauf dieselben samt dem sie verbindenden Rahmen und mit dem darunter befindlichen Bernsteinbehälter entweder in einem passenden Ofen, zweckmäßig mit Gasfeuerung, oder durch Einsetzen in ein Oelbad erhitzt werden, um sie sodann unter der Presse der Wirkung des hydraulischen Druckes zu unterwerfen. Damit hierbei kein Eindringen von Oel in die Formen stattfinden könne, wurden dieselben zuerst durch besondere kupferne Dichtungsringe geschützt, erst zinnernen, oder nach dem am 3. Februar 1904 angemeldeten Zusatzpatent 19785 die perforierten Zwischenplatten aus Messingblech, welches dann auch als Dichtung dient, hergestellt. Nach dem Erkalten lassen sich die in den Perforationen dieser Zwischenbleche befindlichen, dünnen Verbindungskörperchen zwischen den Preßlingen zweier aufeinanderfolgender Etagen leicht abbrechen, so daß man die Etagen separieren und die Preßlinge durch Ausstoßen aus den Formen entleeren kann. Die Dicke der Formplatten bedingt die Länge der darin herstellbaren Preßlinge, wobei man natürlich auch verschiedene Formen übereinander setzen kann, sofern nur die Hohlräume kommunizieren. Nachdem beim Pressen in Etagenformen der Druck und damit auch der Glanz der erhaltenen Spitzen nach oben hin abnimmt, läßt sich praktisch nur eine begrenzte Zahl von Formen übereinanderstellen und geht man über 4 bis 5 wohl kaum hinaus. Je nach der Intensität des wirksamen Druckes erhält man Wolkenmuster, die von der Oberfläche mehr oder weniger in die Tiefe gehen. Betrachtet man einen solchen durch mehrere Etagen reichenden Preßstrang als zusammenhängendes Ganzes, so hat derselbe allerdings starke Unterschneidungen durch die Zwischenbleche, was jedoch nichts schadet, da die Außenkanten an der Basis doch abgerundet werden, so daß auch eine weniger scharfe Beschaffenheit derselben die Qualität der Preßlinge nicht beeinträchtigen kann.

Wenn auch vielleicht schon vor dem Bekanntwerden des Simonschen Preßverfahrens anderwärts versucht worden war, konische Preßlinge in etagenförmig übereinander gestellten, durch Siebplatten getrennten einteiligen aus zwei verbundenen Stahlplatten mit 2—3 nebeneinanderliegenden Höhlungen bestehenden Formen herzustellen, so unterschieden sich diese Arbeitsweisen dadurch wesentlich von dem Simonschen Verfahren, daß man hierbei die Formen stets in das sog. Schlitzfaß, einen cylindrischen massiven Gußkörper mit rechteckiger Aussparung einsetzte und darin übereinanderstellte.

Die Tonne wurde dann in den Bernsteinbehälter gepreßt und dadurch die Masse in die Hohlformen getrieben.

Nach erfolgter Pressung mußten dann die Formen erst in axialer Richtung aus dem Schlitze der Tonne herausgestoßen werden, ehe man daran gehen konnte, die einzelnen Formen durch Abbrechen der Verbindungsteilen zu trennen und dann die Preßlinge zu entleeren, was durch Herausstoßen ohne Oeffnung der Formen möglich ist. Die Idee, die Tonne durch horizontale Schnitte in Ringe von der Höhe der Formen zu zerlegen und dieselben dann mit den darin eingesetzten Formteilen zu in solidem Zusammenhange befindlichen Plattenformen zu vereinigen, um letztere dann unter Benützung von perforierten Zwischenplatten zu Etagenformen zu kombinieren, welche, ohne ein Schlitzfaß zu benützen, bereits die preßfertige Form bilden, scheint jedoch vor dem Bekanntwerden des Simonschen Verfahrens nirgends Anwendung gefunden zu haben.

Ein am 6. Juli 1903 angemeldetes Oesterreichisches Pat. 20477 von Hitschmann betrifft die Konstruktion von Preßformen für Gegenstände mit unterschnittenen Flächen, welche aus keilförmigen Segmenten mit festem Mantel zusammengesetzt, die Herstellung mehrerer verzierter Spitzen übereinander, die dann durch Zerlegen der Form herausgenommen und durch Zerschneiden getrennt werden, gestattet. Auch bei dieser noch vor

Digitized by Google

Veröffentlichung der Simonschen Beschreibung angemeldeten System haben die Formen zwar vertikale Teilungsflächen in radialer Richtung, aber keine horizontale Etagengliederung aufzuweisen, was der Erfinder als Vorzug seines Systems betrachtet.

E. L. Gaylord in Bridgeport meldete am 9. April 1904 ein 1906 erteiltes Oest. Patent 30198 auf ein Verfahren zum Pressen von Bernsteingegenständen an, welches unter der Voraussetzung von zweiteiligen Formen mit einem Kern zur Bildung des Kanales empfiehlt, die bereits im Schmelzofen der Presse auf 160—190° C vorerhitzte Masse nach dem durch eine Stahlplatte erfolgenden Einpressen in der anfangs kalten Form nochmals stark (225—270° C.) zu erhitzen, wobei die entstehenden Dämpfe entweichen können, um klare Masse zu bekommen, während dieselben sonst Wolken erzeugen. Gleichzeitig gestattet die geteilte Form das Einbringen von Verstärkungs- oder Verzierungsringen, was natürlich bei einteiligen Formen, welche bombierte, unterschnittene oder mit erhabenen Verzierungen versehene Gegenstände nicht herauszunehmen gestatten würden, ausgeschlossen ist.

In einem neueren D. R.-P. 185840 vom 14. Juni 1905 auf ein Verfahren zur Herstellung von Zigarrenspitzen aus Ambroid etc., bemerkt A. Spiller, daß sowohl das Pressen in einteiligen Formen, wie auch das Aneinanderreihen unter Einschaltung einer Verbindungskanäle bekannt sei — (was sich auf das Verfahren Simon bezieht), daß aber leicht eine Verstopfung der Durchgangsöffnungen vorkommen und die Homogenität der zu erhaltenden Spitzen unzuverlässig sei, abgesehen davon, daß die Anwendung einteiliger Formen die Herstellung unterschnittener Gegenstände ausschließe. Er greift daher auf die gleichfalls bekannten zweiteiligen Formen zurück und empfiehlt dazu einen aus abwechselnd mit den kreisförmigen Basisflächen und mit den elliptischen Mundenden zusammenhängenden Strang durch Pressen resp. Gießen herzustellen, der dann durch Zerschneiden in die einzelnen Spitzen zerlegt wird.

E. Buhmeyer in St. Johann meldete am 17. Aug. 1907 ein 1909 erteiltes Oesterr. Patent 37506 auf die Konstruktion einer Preßform an, welche aus einer größeren Anzahl von Systemen stufenförmig übereinander angeordneter und durch Stahlplatten getrennter, aus zweiteiligen Hülsen bestehender Spitzenformen mit Dornen besteht, den Verlust an Bernsteinmasse auch dadurch weiter zu reduzieren sucht, daß die sonst entstehende Teilungsplatte zur Bildung kleinerer Spitzen, deren Formen radial darunter angesetzt sind, dienen muß. Es ist nur zu befürchten, daß die vielen Dichtungsflächen nicht lange so gut schließen, wie dies notwendig ist und daß die Formen sich rasch abnützen werden.

Endlich wäre noch des Verfahrens von Lichtblau zu gedenken, welcher durch Pressen quadratischer Bernsteinstäbe in zweiteiligen heißen Formen von zylindrischem Querschnitt eine Verlängerung derselben erzielt.

Die Königlich Preußischen Bernsteinwerke in Königsberg ließen sich durch D. R.-P. 222162 (vgl. Chem. Ztg. 1910, Rp. 315) ein Verfahren zur Vorbereitung der zum Pressen bestimmten Bernsteinmasse schützen, indem man die Stücke nach erfolgter Sortierung durch Schlämmen mit Salzlösungen oder Laugen bestimmter Dichte von mineralischen Beimengungen befreit, mit Wasser spült, trocknet, zerkleinert und dann den Schlämm- und Waschprozeß wiederholt und nochmals trocknet.

Wie daraus ersichtlich, spielen auf diesem Gebiete rein chemische Prozesse bisher nur eine sekundäre Rolle. In erster Linie bilden konstruktive und preßtechnologische Fortschritte in der Herstellung und Anwendung der Formen die Probleme, mit denen sich die erfinderische Tätigkeit in dieser Industrie beschäftigte.

Kinematographen-Films.

Von Dr.-Ing. Fritz [illegible], Sydowsaue, Kreis Greifenhagen.

(Schluß.)

Zum **Gießen der Filme** dienen entweder sogenannte Tischgießmaschinen, die nur ein periodisches Arbeiten zulassen, oder Trommel- bezw. Bandmaschinen, welche im Gegensatz hierzu einen kontinuierlichen Betrieb gestatten. Die **Tischgießmaschinen**, deren Prinzip bereits in den Patentschriften D. R. P. 54214 und D. R. P. 59267/1889 der **Eastman Co.** eingehend geschildert ist, sind sehr einfacher Konstruktion: auf einem hölzernen oder eisernen Gestell ruht eine etwa 20—50 m lange, sorgfältig nivellierte Glasbahn, die sich aus bis zu 5 m langen und 1 m breiten Spiegelscheiben zusammensetzt, deren Schmalkanten zwecks Vermeidung jeder Fuge genau aneinandergeschliffen sind. Besondere Vorrichtungen bewirken zum gleichen Zweck ein ständiges Aneinanderpassen der Glastafeln auch bei auftretendem Temperaturwechsel. Im Unterbau der Maschine, der auf beiden Seiten verkleidet ist und daher einen Kanal bildet, befinden sich in der Längsachse angeordnete Heizkörper mit besonderer Dampfzuleitung für je etwa 10 m, so daß eine möglichst gleichmäßige Erwärmung der Glasbahn über ihre ganze Länge hin gewährleistet wird. An dieser entlang bewegt sich durch Zugseile oder auch elektrisch angetrieben die Auftragvorrichtung, bestehend aus einem Schlitten, der den Vorratsbehälter für die Zelluloidmasse und den eigentlichen Gießkörper trägt. Durch weite Zuflußhähne und eine zweckmäßige Form des Gießers ist für eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der zähen Masse über die ganze Breite des an seiner unteren Kante befindlichen Schlitzes gesorgt. Ferner sind Einrichtungen getroffen, um nach einmaliger Einstellung einen stets gleichmäßigen Abstand von der Glasbahn innezuhalten und damit einen durchweg gleichmäßig starken Film gießen zu können. Endlich gehören zur Tischgießmaschine noch eine Reihe von Blechhauben, mit denen die Glasbahn unmittelbar nach dem Guß abgedeckt wird. Diese Hauben bezwecken einerseits, die noch klebrig flüssige Masse vor Staub zu schützen, andererseits bilden sie dicht aneinanderschließend einen Ventilationskanal, durch den die verdunstenden Lösungsmittel mit Hilfe eines Exhaustors zur eventuellen Wiedergewinnung und zur Beschleunigung des Trocknens der Masse abgesaugt werden.

Da die Fertigstellung eines Films auf einer Tischmaschine in der Regel mehrere Stunden beansprucht, so ist das Arbeiten auf einer einzigen derartigen Bahn natürlich wenig lohnend. Die Fabriken, die nach diesem System arbeiten, verfügen daher meist über eine größere Anzahl solcher Gießtische, die über- oder nebeneinander angeordnet sind, wobei dann nach dem Begießen der Bahnen statt der einzelnen Maschinen der gesamte Raum entsprechend temperiert und ventiliert werden kann.

Natürlich ist für peinlichste Sauberkeit in diesen Räumen Sorge zu tragen und vor allem jeder Staub zu vermeiden, weshalb ein entsprechender Anstrich bezw. Verkleidung der Wände, ein leicht zu reinigender Fußboden (Linoleum) und besondere Kleidung der Arbeiter, am zweckmäßigsten aus Rohseide erforderlich ist, die Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, welche die

Digitized by Google

große Feuergefährlichkeit eines derartigen Betriebes geboten, versteht sich dabei von selbst.

Der Fabrikationsgang gestaltet sich nun auf solchen Maschinen kurz folgendermaßen: Zunächst wird die Glasbahn bestens gereinigt und in zweckentsprechender Weise mit Wachs oder dgl. leicht vorpräpariert, um das spätere Loslösen des Films zu erleichtern. Es folgt der Zelluloidguß mit Hilfe des über die Bahn langsam hinweggleitenden Gießers und schließlich setzen Heizung und Ventilation ein, wodurch das Trocknen der Masse je nach ihrer Natur und Auftragsstärke mehr oder weniger beschleunigt wird. Ist der Film nach Verlauf einiger Stunden trocken, so folgt zweckmäßig auch sofort das Überziehen mit der photographischen Emulsion, da der Film in diesem Stadium noch völlig glatt auf der Bahn liegt und umständliche Manipulationen, wie sie das Emulsionieren auf einer besonderen Maschine in diesem Fall veranlassen würden, hierdurch vermieden werden. Der Vorgang ist dabei genau der gleiche wie beim Zelluloidguß, nur daß man bei rotem Lichte arbeitet und sich des versilberten Emulsionsgießers bedient. Eine geeignete Vorpräparation hat wieder vorauszugehen, da die Emulsion nicht ohne weiteres auf der glatten Zelluloidoberfläche halten würde. Wie beim Trockenplattenguß ist ein schnelles Erstarren der aufgetragenen Emulsionsschicht durch entsprechende Maßnahmen herbeizuführen. Dann wird durch Wärme und Ventilation die Trocknung unterstützt, die in etwa 6—8 Stunden beendet sein muß, wenn anders die Emulsion nicht schädlich beeinflußt werden soll. Mit einer Aufwickelvorrichtung wird der Film schließlich von der Glasbahn abgezogen, auf Streifen geschnitten und perforiert.

An Patenten, die sich auf spezielle Ausführungsformen der Tischgießmaschine für bestimmte Zwecke beziehen, seien erwähnt das D. R.-P. 134 963 und D. R.-P. 136 900 der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation (1901), welche sich auf ein endloses Förderband beziehen, das zum Zwecke des Begießens von Filmbändern (mit Emulsion) über den Gießtisch gleitet, ferner das auf den Namen Reichenbach lautende D. R.-P. 162 044 der Eastman Co. (1901) auf eine Vorrichtung zur Erzielung einer gleichmäßigen Schichtendicke bei der Herstellung dünner Materialbänder oder Häutchen und das D. R.-P. 209 346 von Oeser, Berlin (1907), welches eine Verteilungsmethode der Masse betrifft.

So einfach und praktisch das Filmgießverfahren auf Glasbahnen auch ist, war man doch schon frühzeitig darauf bedacht, Mittel und Wege zu ersinnen, um einen fortlaufenden Film beliebiger Länge herstellen zu können. Zu diesem Zwecke konstruierte Eastmans Mitarbeiter Walker eine Zylindergießmaschine (engl. Pat. Nr. 4214 vom Jahre 1893), die zuerst von der Eastman Co. in Betrieb gesetzt wurde.

Von weiteren auf dieses Gießsystem bezüglichen Patenten seien angeführt das amerikanische Patent Nr. 641 623 von Cherley in Warrington (England) 1900, das franz. Pat. 395 665 von M. Rutignier et Société II. Potvilhne et Cie., Lyon 1908 und das D. R.-P. 216 360 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld 1908.

Im wesentlichen ist der Arbeitsvorgang dabei der folgende: Der eiserne geheizte Zylinder von etwa 3—5 m Durchmesser mit hochpoliertem Mantel rotiert äußerst langsam etwa 1—2 mal in der Stunde um seine Achse, während die flüssige Zelluloidmasse aus dem genau justierten Schlitz des oberhalb des Zylinders angebrachten Gießers ständig zufließt und sich auf seiner Oberfläche verteilt. Alsbald nach dem Guß tritt die jeweilige Auftragsstelle in einen Kanal ein, in welchem die Verdunstung der Lösungsmittel durch Absaugen der Gase und Einführung frischer warmer Luft derart geregelt werden kann, daß die Masse bald erstarrt und hinreichend fest wird, um nach einmaligem Umlauf abgenommen und auf Rollen in eine Nachtrockenanlage geführt werden zu können, in welcher entweder heizbare Trockenzylinder oder aber ein direkter warmer Luftstrom gleichmäßig auf beide Filmseiten einwirkt und sie völlig austrocknet.

Seiner Eigenart halber sei im Anschluß hieran noch das D. R.-P. 156 239 von Michael, Eilenburg 1903 erwähnt, nach dem die Zelluloidlösung in einer Zentrifuge mit geschlossener und zwar in einem Gehäuse eingeschlossener Trommel durch schnelle Umdrehung derselben an den Wandungen ausgebreitet, und die Trocknung dann durch Wärme oder Vakuum beschleunigt wird.

Ein Mittelding zwischen Tischgießmaschine und den Gießzylindern bilden lange biegsame Metallbänder (z. B. aus Stahl) mit glatter polierter Oberfläche. Entweder endlos ausgeführt laufen diese unter Spannung um zwei in angemessener Entfernung voneinander angeordnete Walzen und es gestaltet sich die Gießoperation dann in prinzipiell gleicher Weise wie bei der Zylindermaschine, wobei das Bestreben dahin geht, bereits nach einmaligem Umlauf einen abnehmbaren Film zu erhalten. Geschützt wurde dieses Verfahren 1894 der Londoner Firma The European Blair Camera Co. Ltd. durch das Schweizer Patent Nr. 9221.

Eine andere Ausführung der Bandmaschine besteht darin, daß sich das Band von einem Haspel, den es spiralförmig umgibt, abwickelt und darauf über eine kurze horizontale Gießbahn gleitet, um schließlich auf einem zweiten Haspel wiederaufgewickelt zu werden. Diese Anordnung, welche nur den Guß eines Films von begrenzter Länge gestattet, ließ sich die Eastman Co. unter dem Namen Reichenbach patentieren (D. R.-P. 149 828/1901).

Endlich sind noch die franz. Patente Nr. 384 111 und Nr. 384 112/1907 der Soc. Civile des Pellicules Nouvelles pour Cinématographes et autres usages erwähnenswert, nach welchen die dickflüssige Zelluloidmasse aus einer Düse in Form eines fortlaufenden Filmes herausgepreßt wird. Mit heißer Luft wird der Film dann vorgetrocknet und durch Kalander schließlich geglättet und auch noch gestreckt.

Ist der je nach der bez. Anlage bis zu 1 m breite Zelluloidrollfilm in der einen oder andern Weise gegossen und getrocknet, so folgt eine das Haften der Emulsion vermittelnde Vorpräparation, dann der Auftrag der photographischen Emulsion selbst. Diese wird nach einer der bekannten Methoden hergestellt und zwar entweder hochempfindlich zur Fabrikation kinematographischer Negativfilme oder aber unempfindlich und tunlichst feinkörnig zur Herstellung von Positivfilms.

Wie schon bei den Tischgießmaschinen erwähnt, gestatten diese das Emulsionieren ohne weiteres, während man sich in den andern Fällen hierzu besonderer Maschinen bedient. In Anlehnung an die Fabrikation photographischer Papiere besteht das Prinzip derartiger Anlagen immer darin, daß der von einem Kern abrollende Film um ein System von Walzen gleitet, durch die er straff und glatt gespannt wird, während eine Tauchwalze die lichtempfindliche Bromsilbergelatine aus einem Vorratsgefäß von [illegible] Material entnimmt und den Film damit je nach Einstellung in gewünschter Stärke bestreicht. Der so mit Emulsion überzogene Film läuft in vertikaler oder schräger Richtung über einen Kühlkasten oder um eine Kühltrommel, um ein schnelles Erstarren der aufgetragenen Schicht zu bewirken, dann wird er durch einen pneumatischen Zugtisch zu einem

Digitized by Google

Aufhängeapparat befördert, durch den er über Stäbe in lange Falten gelegt wird, wie es beim Trocknen von Papierbahnen üblich ist. Durch schematische Zeichnungen veranschaulicht findet sich eine eingehendere Beschreibung dieser Vorgänge und der dazu gehörigen Apparate in der Zeitschrift: Die Photographische Industrie 1910 S. 400 ff., auch sei auf das engl. Patent Nr. 5793/1899 von Thornton, wiedergegeben in Eders Jahrb. 1901 S. 132 ff. verwiesen. Neben der Trocknung auf Hängern verdient noch die Rahmentrocknung Erwähnung, bei der der emulsionierte Film spiralförmig auf einen Haspel aufgewickelt wird und dann eine entsprechende Zeit in einer Trockenkammer verbleibt.

Eine maschinelle Vereinfachung der Operationen des Emulsionierens und Trocknens suchte man dadurch zu erreichen, daß man die breiten Zelluloidbahnen bereits vor dem Emulsionieren in lange schmale Streifen von der Breite der Kinematographenfilme zerschnitt und event. auch schon perforierte. Ein derartiges Verfahren, das zugleich den Vorteil schnellerer Trocknung der Filmstreifen bietet, und ferner gestattet, nur den mittleren zur Aufnahme der Bilder bestimmten Filmteil mit Emulsion zu überziehen, während die Ränder freibleiben, behandeln die Patente der Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et Appareils de Précision, Paris (franz. Pat. Nr. 410986/1909, engl. Pat. Nr. 14039/1909, D. R. P. Nr. 230522/1910). Von weiteren die Verbesserung dieser Apparaturen bzw. der Kinematographenfilme selbst betreffenden Verfahren seien im Anschluß hieran angeführt das franz. Patent 410725/1909 von Decaux, Paris, das D. R. P. 223954/1909 von Thompson, Chicago, und das D. R. P. 224365/1909 von Denlein, Chicago.

Ihren Abschluß findet die Fabrikation darin, daß die emulsionierten breiten Rollen, sofern nicht schon zuvor geschehen, mit Hilfe von Präzisionsschneidemaschinen besonderer Konstruktion in die schmalen Kinofilmbänder zerschnitten und diese mittels Spezialmaschinen perforiert werden. Hierauf werden die Filme noch einer eingehenden Prüfung auf ihre mechanischen und photographischen Eigenschaften unterzogen, wozu eine Reihe besonderer Instrumente dient.

In Blechschachteln zum Schutz gegen Licht und Feuchtigkeit verpackt, gelangen die Filme schließlich zur Verarbeitung[1] in die Hände der Konsumenten, die mit Hilfe der Negativfilme die Aufnahme der lebenden Bilder in mehr oder weniger handlichen Spezialapparaten vornehmen.

Das Prinzip dieser Apparate beruht bekanntlich darauf, daß ein je nach der Kassettengröße verschieden langes Filmband innerhalb einer Kamera in der Brennebene des Objektivs gleichmäßig ruckweise fortbewegt wird, während bei jedem Stillstand des Bandes eine vor dem Objektiv rotierende Blende dieses selbst freigibt und eine Belichtung des Filmstreifens innerhalb eines geringen Ausschnittes zuläßt, so daß eine zusammenhängende Reihe kleiner Bildchen nacheinander auf dem Streifen festgehalten wird. Ähnlich konstruiert, nur daß das Objektiv fehlt, sind die Kopierapparate, bei denen das Filmnegativ in Kontakt mit einem Positivfilm an einem belichteten Spalt vorbeigeführt wird, wodurch die Belichtung erfolgt.

Die Entwicklung der Filmbänder kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. So spannt man kürzere Enden in Windungen um hölzerne Rahmen, die dann in entsprechend große Schalen oder Tröge mit den verschiedenen Bädern gelegt bzw. gestellt werden. Längere Filmbänder rollt man schraubenförmig mit zwischengelegten mit erhabenen Rippen versehenen Guttaperchastreifen zusammen und entwickelt in Kübeln, oder aber man wickelt die Streifen spiralförmig um leicht drehbare große Trommeln, deren Mantel ein Holzgitter darstellt, und die in Tröge mit den photographischen Lösungen eintauchen. In der Technik wird diese letztgenannte Methode bevorzugt, da sie gestattet, die Flüssigkeitsmengen und damit die Kosten auf ein Minimum zu reduzieren, und die Bilder sowohl in Durchsicht wie Aufsicht mit Hilfe entsprechend angeordneter Beleuchtungskörper zu beobachten. Diese Kontrolle ist besonders im Negativverfahren erwünscht, da dieses Gelegenheit bietet, etwaige Unrichtigkeiten und Irrtümer bei der Aufnahme innerhalb gewisser Grenzen auszugleichen, sondern auch nach dem Charakter der Bilder zu bestimmen, ein nicht zu unterschätzender Vorteil, da selbst der geübteste Operateur unter den besonderen Schwierigkeiten vieler kinematographischer Aufnahmen von Zufälligkeiten aller Art abhängig ist. Mechanischer verläuft die Entwicklung des Positivfilms, da Lichtquelle und Belichtungszeit während des Kopierens nach einmaligem Ausprobieren konstant bleiben und auch der einmal gewählte Entwickler keiner weiteren Modifizierung bedarf als einer etwaigen teilweisen Erneuerung bei nachlassender Kraft. Für Negativ- wie Positiventwicklung dient meist ein gemischter, nicht zu schnell wirkender Metol-Hydrochinonentwickler, der auf die betreffende Filmmarke abgestimmt ist. Bemerkt sei, daß dem Entwicklungsprozeß ein Einweichen des Filmbandes im Wasser vorangeht, um eine gleichmäßige Einwirkung und damit eine durchlaufend gleiche Deckung der Bilder zu erreichen, und daß sich an die übliche Behandlung auch ein schwaches Glyzerinbad anschließt, um den trocknen Film geschmeidiger zu erhalten.

Im übrigen ist weder der Entwicklung noch den weiteren photographischen Operationen wie eventuellen Verstärken, Abschwächen etc. von der geschilderten, auch hierbei benutzten Apparatur abgesehen, etwas hinzuzufügen, was nicht jedem in der Photographie Bewanderten geläufig wäre. Immerhin setzt aber die Verarbeitung der Kinematographenfilms eine ganz besondere Fertigkeit voraus, um jene Gleichmäßigkeit der Bilderreihen zu erzielen, die mit zu den Vorbedingungen für eine gute Wirkung auf dem Projektionsschirm gehört.

In Kürze sei noch der Herstellung kinematographischer Filme gedacht, die eine farbige Bildwiedergabe ermöglichen. Wie gewöhnliche Projektionsdiapositive werden auch die langen Filmbänder getont, koloriert und mitunter entweder in der Zelluloid- oder Bildschicht angefärbt, nur daß man alle diese Operationen durch bestimmte maschinelle Einrichtungen zu vereinfachen sucht. Hierauf Bezug nehmen z. B. das D. R. P. 214751/1908, das D. R. P. 231789/1909 und das engl. Pat. Nr. 14743/1909 der Compagnie Générale de Cinématographes, Paris und das D. R. P. 207830/1908 der Société des Etablissements Gaumont, Paris.

Zahlreiche Versuche wurden auch zur Aufnahme und Projektion kinematographischer Bilder in natürlichen Farben angestellt,[1] ohne jedoch daß dieses Problem bis heute eine endgültige Lösung fand. Bietet auch die Anfertigung hierzu erforderlicher panchromatischer Filme an sich keine Schwierigkeiten, so verlangen doch bekanntlich alle Farbfilm- bzw. Farbrasterverfahren relativ erhebliche Expositionszeiten, welche nur unter besonderen Umständen mit den Forderungen kinematographischer Aufnahmen vereinbar sind. Hierzu kommt für Kinematographenrasterfilme (D. R. P. 188431/1905 Deutsche Raster-Gesellschaft m. b. H. Steglitz) ihre immerhin diffizile Fabrikation und Verarbeitung

---

[1] S. hierzu insbesondere Liesegang, Handb. der praktischen Kinematographie, Leipzig 1908; Wolf-Czapek, Die Kinematographie, Dresden 1908; [illegible] u. [illegible], Photogr. Rezepthandbuch, Berlin 1909.

[1] Vergl. Eders Jahrb. 1910 S. 29.

Digitized by Google

gegenüber gewöhnlichen Films, ihre leichtere Verletzbarkeit bei der mechanischen Beanspruchung im Kinematographen und schließlich noch ihre Struktur, die bei der hier in Frage kommenden außerordentlichen Vergrößerung leicht störend sein werde¹).

Am erfolgreichsten arbeitete man bisher an der Ausgestaltung der Zwei- und Dreifarbenkinematographie. Bei deren Methoden wurden die Teilaufnahmen unter Vorschaltung eines abwechselnd in Bildgröße entsprechend gefärbten Filterbandes nacheinander auf einem panchromatischen Film hergestellt, und die Positive ebenfalls schnell aufeinanderfolgend farbig durchleuchtet, wobei sich die einzelnen Teilfarbenbilder im Auge zu einem einheitlichen farbigen Bilde addieren. Eine andere Anordnung besteht darin, daß sich die monochromen Teilbilder auf dem Film nebeneinander befinden und gleichzeitig aufeinander projiziert werden, wie es von der gewöhnlichen Dreifarbenprojektion her bekannt ist.

Kann die Zweifarbenkinematographie auch keinen Anspruch auf naturgetreue Wiedergabe der Farben erheben, so sind die nach dem System Smith-Brighton²) (D. R.-P. 200128/1907) bisher erreichten Resultate doch beachtenswert. Angeführt sei noch das diesbezügliche D. R.-P. 187199/1905 von Vollmann, Berlin, und das D. R.-P. 219661/1908 von Witte, Berlin. Die kinematographische Projektion nach dem Dreifarbensystem betreffen das österr. Patent 42217/1909 von Friese Greene³), das D. R.-P. 229007/1909 von Prokudin Gorsky und Maximowitsch, St. Petersburg, sowie eine Reihe weiterer Patente, welche auf die Apparate zur Aufnahme bzw. Wiedergabe kinematographischer Farbenbilder Bezug nehmen.

---

¹) S. hierzu Eders Jahrb. 1908 S. 95 und 147.

²) Eders Jahrb. 1908 S. 342 und 34?, 1910 S. 33 ff. Phot. Ind. 1909 S. 260 und 693.

³) Phot. Ind. 1909 S. [illegible]42, Eders Jahrb. 1910 S. 163.

Verfahren zur Herſtellung plaſtiſcher Maſſen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin

(Fortsetzung.)

L. H. Barnett in Bellows Falls (V. St. A.) fällt das Kasein (eventuell im Gemisch mit Harz, Wachs oder dgl.) aus seinen Lösungen in Gegenwart gewisser Mineralstoffe wie Asbest, Talk oder dgl. mit Hilfe eines koagulierenden Salzes und schmilzt das so erhaltene unlösliche Produkt (amerikanisches Patent Nr. 865005). Die dabei resultierende Masse kann als Ersatz für Horn, Hartkautschuk, Zelluloid u. dgl. dienen.

Ein in analoger Weise verwendbares Produkt erzeugt die Ebolit-Gesellschaft m. b. H. in Berlin dadurch, daß man dem von Milchzucker vollständig befreiten Kasein eine geeignete Säure, z. B. Salzsäure, in so geringer Menge zusetzt, daß das alsdann in der Wärme geschmolzene Produkt beim Erkalten in der umhüllenden Form zu einer völlig homogenen Gallerte erstarrt, die mit Formaldehyd gehärtet und hierauf getrocknet wird (D. R. Patent Nr. 191125). Das geschmolzene Produkt kann mit Farbstoffen, Korkmehl oder sonstigen indifferenten Füllstoffen vermischt werden.

Hornartige, durchscheinende Massen aus Kasein gewinnt ferner G. W. Butz in Berlin (D. R. Patent Nr. 198473). Sein Verfahren besteht darin, daß man Kasein oder Kaseinlösungen mit wässerigen Lösungen basischer Salze der Phosphorsäure, Borsäure oder schwefligen Säure von solcher Konzentration vermischt, daß eine Abscheidung der die Trübung der Kaseinlösungen bedingenden Stoffe erfolgt, worauf man die von den abgeschiedenen Teilen getrennten Lösungen beliebig weiter verarbeitet. Zweckmäßig setzt man den Lösungen der basischen Salze Ammoniak, Alkali oder Erdalkalihydroxyde in geringer Menge zu. Ein anderes zu ähnlichen Produkten führendes Verfahren des genannten Erfinders besteht darin (französisches Patent Nr. 367407, britisches Patent Nr. 14319/1906, amerikanisches Patent Nr. 893129), basische oder saure Substanzen enthaltende Kaseinlösungen mit Hilfe von Formaldehyd zu fällen und das gefällte Produkt zu pressen oder zu erhitzen.

Sodann stellen C. Pozzi und A. Toedelli in Mailand (britisches Patent Nr. 14397/1908, französisches Patent Nr. 386011 und schweizerisches Patent Nr. 40995) künstliches Horn dadurch her, daß sie fett- und zuckerfreies Kasein nach dem Waschen mit Bleichlösungen und lauwarmem Wasser behandeln, mit Milchsäure und Wasser mischen und dann auf dem Wasserbad (bei 75°) solange erhitzen, bis ein steifer Brei entstanden ist. Letzterer wird geknetet, gewalzt (bei 50–55° C) zerkleinert und 12–15 Stunden lang in Formen gepreßt und endlich das erhaltene Produkt mit einer wässerigen Formaldehyd-Glyzerinlösung behandelt.

Durchscheinend oder durchsichtig, unentzündbar und die Wärme sowie Elektrizität nichtleitend ist die plastische Masse, deren Herstellung den Gegenstand des französischen Patentes Nr. 387429 (H. M. Provann) bildet. Danach wird frisches oder getrocknetes Kasein in drei Teilen (seines Volumens) Wasser unter Zusatz von 5–15% kaustischer Alkalis gelöst und alsdann eine Lösung von Borsäure in heißem Alkohol zugesetzt. Nach dem Dekantieren erhält man nach 48 Stunden eine gelatinöse Masse, der man in einer Mischmaschine 5–10% Sulforizinoleat und event. einen Farbstoff zugibt. Hierauf wird die Masse unter Zusatz von pulverisierten mit Oelen gemischten Füllstoffen (Talk, Asbest) zwischen zwei Walzen gewalzt.

Endlich erhält man nach H. Schwarzberg in Berlin (D. R.-Patent Nr. 225259, britischen Patent Nr. 25637/1906 und amerikan. Patent Nr. 864388) hornartige Massen, die sich leicht formen und pressen lassen und eine bedeutende Schmiegsamkeit und Plastizität aufweisen. Die Herstellung der Massen geschieht folgendermaßen: Man löst lufttrockenes Kasein (50 Teile) in wässeriger Boraxlösung und setzt diese Lösung in Wasser aufgeschwemmter Stärke (50 Teile) zu. Dabei wird insgesamt lediglich soviel Wasser verwendet, daß ein dicker Brei entsteht. Zu letzterem gibt man geschmolzenes Paraffin (7–10 Teile) und Gelatine (25 Teile) nebst (0,25 Teile) Glyzerin. Die Verteilung der letztgenannten Bestandteile in dem Brei erfolgt durch intensives Umrühren. Hierauf versetzt man das Gemisch mit 15–20% der Gesamtmenge α-Naphtholsulfosäure (Nevile-Winther) und, wenn erforderlich, mit Füllstoffen. Sodann walzt man die Masse zu Platten und entwässert diese eventuell völlig mit Spiritus. Die entwässerte Masse wird mit essigsaurer Tonerde behandelt. Zwecks Erzielung starker Stücke preßt man mehrere der dünnen Platten zusammen, wobei man bei Verwendung von Platten verschiedener Färbung eigenartige Schichtungen und Muster erzielt. Schwarzberg hat sodann hornartige, nicht spröde und daher leicht bearbeitbare Massen dadurch erzielt (D. R. Patent Nr. 229906), daß er die durch Verarbeitung von Kasein, Stärke, Ge-

Google

letzten Glyzerin, Paraffin und α-Naphthalinsulfosäure erhält, indem man sie den Dämpfen einer Lösung aussetzt, die neben ameisensaurem Aluminium eine gewisse Menge Hexamethylentetramin enthält. Durch die sich dabei gleichzeitig entwickelnden Formaldehyd- und Ammoniakdämpfe wird ein tiefes Eindringen erreicht, so daß die Masse auch im Innern gehärtet wird, trotzdem aber eine allen praktischen Anforderungen genügende Elastizität behält.

Eine Reihe von Erfindungen betrifft die Herstellung von Holzersatzmassen zur Herstellung von Fußbodenbelag, Parkettplatten unter Zuhilfenahme von Kasein.

Hier ist zunächst der aus der Patentschrift Nr. 33339 (C. Wittkowsky in Berlin) bekannten Herstellung des Preßpulvers zur Erzeugung von Parkettafeln und Skulpturen zu gedenken. Danach werden zur Gewinnung eines Preßpulvers für Fleischteile, Sägespäne, Fettseife, gelöschter Kalk und Kasein gemischt und durch Zusatz von gebranntem an der Luft zu Staub zerfallenem Kalk in eine breiartige Flüssigkeit übergeleitet.

Sodann stellt P. Klimke in Berlin Flurbretter unter Verwendung von Romankalk und Mehlkleister her, indem er mit einer derartigen Mischung Fließpapier befeuchtet, das letztere in entsprechende Vertiefungen einer Form eindrückt, sodann die Vertiefungen mit einem Kitt (aus Mehlkleister, Sägespänen und Terpentin) ausfüllt und endlich die so hergestellte Fläche mit Papier überklebt (D. R. Patent Nr. 64350).

Wasserfest und temperaturbeständig sind die Parkett- und Mosaik-Fußbodenplatten, die nach Patent Nr. 73072 (W. Gutwasser in Königsberg i. Pr.) durch Vermischen von Sägespänen bzw. Holzabfällen mit in Spiritus gelöstem Schellack und Käsekitt und Pressen der Masse in erhitzten Formen erhalten werden.

Kaseinkitte gewinnt man z. B. nach einem neueren Verfahren (D. R.-Patent Nr. 116355, A. Wenck in Magdeberg) dadurch, daß man das Kasein vor seiner Verarbeitung zu Kitt zunächst einer Vorbehandlung unterwirft. Das schwach alkalisch gemachte Kasein wird längere Zeit auf 60° C erhitzt, hierauf Zusätze, wie Kalk und Wasserglas beigemengt und endlich zwecks Herbeiführung rascherer Verharzung mit gerbstoffhaltigen Materialien behandelt.

Die Fußbodenbelagmasse gemäß dem Patent Nr. 181605 (Laktolwerke G. m. b. H. in Berlin) besteht aus in Wasser löslichem Kasein (alkalisch gelöstem Kasein), pflanzlichen oder tierischen Fasern und Wasser nebst Glyzerin und in Terpentin gelösten Harzen. Diese Masse wird in klebrigem und zähflüssigem Zustande auf den aus Holz, Gewebe oder Stein bestehenden Fußboden aufgetragen und ergibt alsdann einen fugenlosen, elastischen und wasserdichten Belag. Aehnliche Zusammensetzung zeigt die Belagplatte der Deutschen Bodenbelag-Gesellschaft Stuttgart Stingmeyr & Monier in Stuttgart (Schweizerisches Patent Nr. 30839), die aus einem Unterlagsteil und einer daran haftenden Masse aus gefärbtem Kasein, Terpentin, einem Harz und pflanzlichen oder tierischen Fasern besteht.

Im Anschluß an die beschriebenen Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein seien die jenigen Verfahren angeführt, die den gleichen Zweck mit Hilfe anderer Eiweißstoffe zu erreichen suchen.

Gebrauchsgegenstände (wie Knöpfe, Griffe für Stöcke und Schirme, Federhalter, Bürstendeckel, Kassetten, Nippes, Reliefs usw.) stellt J. Hellmann (Wien) aus Albuminoiden (z. B. Leim) in der Weise her, daß er die Gegenstände aus dem mit ev. Zusätzen (Farbstoffe, Agar-Agar) versetzten Leim durch Pressen, Formen, Stanzen oder Gießen erzeugt und dann mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform behandelt. Hierdurch verliert der Leim seine Sprödigkeit und geringe Festigkeit, sowie die Eigenschaft, bei Temperaturerhöhungen und unter der Einwirkung von Feuchtigkeit klebrig und plastisch zu werden (österreichisches Patent Nr. 3430).

Kasein, Albuminlösungen und die flüssigen Umwandlungsprodukte des Leimes und der Gelatine führt die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin (D. R. Patent 107637, amerikanisches Patent Nr. 670689) dadurch in unlösliche Form über, daß sie die mit Formaldehyd versetzten Lösungen der genannten Stoffe auf Glas ausgießt und trocknen läßt. Es bleiben durchsichtige in Wasser vollkommen unlösliche Häutchen. M. Herrmann in Wien (österreichisches Patent Nr. 24890) verarbeitet Eiweißkörper auf plastische Massen von dauernder Festigkeit, indem er in letzteren Metallverbindungen mit Reduktionsmitteln (mit Ausnahme des Formaldehyd) in Metalle fein verteilter Form verwandelt.

Aus Gelatine, konzentrierter Kaliumbichromatlösung und Füllstoffen (unter Zusatz einer geringen Menge eines trocknenden Öles) gewinnt R. Reimann (amerikanisches Patent Nr. 533746) künstliche unentzündbare, für verschiedene Zwecke geeignete plastische Massen. Gleichfalls Gelatine und Kaliumbichromat nebst Glyzerin und Füllstoffen verarbeitete Ch. Ives in London (amerikanisches Patent Nr. 623608) auf zur Herstellung von Artikeln verschiedener Art geeignete Massen. Analog ist das zu einer kautschukartigen Masse führende Verfahren von L. Roland (französisches Patent Nr. 364075).

Gelatine oder Leim werden nach der Erfindung W. Pointner (amerikanisches Patent Nr. 684524) in wenig Wasser in der Wärme gelöst, mit Glyzerin, Vaseline und Harzestern gemischt und nach Vermischen mit pulverisiertem Kork auf 200—250° F erhitzt. Aehnlich sind die Verfahren von H. A. Hughes und Clarence D. Niedlinger (amerikanische Patente Nr. 691383 und 757631). In beiden Verfahren findet auch Formaldehyd Verwendung.

Leim oder Gelatine sowie Hexamethylentetramin sind die Substanzen, mit deren Hilfe H. von Duehem (amerikanisches Patent Nr. 748708) ein zur Herstellung von Films geeignetes Material gewinnt.

Elastische plastische Massen werden erhalten, wenn man Gelatine in Phenol oder Glyzerin löst und beide Substanzen möglichst wasserfrei anwendet (The Commercial Products Company, Limited, französisches Patent Nr. 402028).

H. Bauer stellt dadurch eine ‚Nilrid' genannte Masse her, daß er Gelatine, Glyzerin (Zucker), Formaldehyd (Tannin), Methylalkohol, Theeröllösung und Kasein mischt und das Gemisch auf Eis gießt (französisches Patent Nr. 405134).

Aus Leim, Gips oder Ton, Glyzerin, Wachs und Chromalaun erhält man nach dem Verfahren J. Poliokolle in Moskau (amerikanisches Patent Nr. 714235) ein zur Fabrikation verschiedener Gegenstände geeignetes Material.

Unschmelzbar ist die Masse, die R. Sestini Perle in folgender Weise gewinnt (österreichisches Patent Nr. 35788). In eine aus Gelatine, Fischleim, Kasein oder dgl. bestehende zähe Masse wird eine innige Mischung von in einer bestimmten Menge Glyzerin aufgelöstem Trioxymethylen oder Paraform mit Sauerstoff langsam abgebenden Stoffen, z. B. Superoxyde eingeführt und dieses durch Umrühren gleichmäßig verteilt.

Aus Blut stellt J. Herbehny in Wien (österreichisches Patent Nr. 22229, amerikanisches Patent Nr. 794623) plastische Massen dadurch her, daß er die aus tierischem Blut durch organische oder anorganische Säuren, Alkalien oder Salze gefällte Masse in gebleichtem oder ungebleichtem Zustande abpreßt und mit gelöstem oder gasförmigem Formaldehyd be

Google

handelt. Ebenfalls Bluteiweiß benutzt B. B. Goldsmith (amerikanisches Patent Nr. 923 353) zu dem beregten Zwecke und behandelt dieses mit α- oder β-Naphthol, Benzoesäure, Phenol, Kresol, Phtalsäure, Harnstoff, Naphthylamin, Anilin, Toluidin usw. In diesem Verfahren kann auch Eiereiweiß mit Erfolg Verwendung finden.

Endlich kombiniert Goldsmith noch Eiweißstoffe (Eiweißstoffe des Blutes, Kasein, Kleber, Keratin usw.) mit organischen Aminen (Naphthylamin, Benzidin, Anilin, Toluidin, Xylidin und Diphenylamin) und erhält so ebenfalls thermoplastische Massen (Amerikanisches Patent Nr. 922 133).

Ferner unterwirft Goldsmith (amerikanisches Patent Nr. 922 692) auch Keratin der Einwirkung der vorbenannten Substanzen und gelangt auf diese Weise ebenfalls zu einer brauchbaren thermoplastischen Masse.

Schon früher hatte E. Kingscote (britisches Patent Nr. 10 432/1898) Wolle, die bekanntlich Keratin enthält, der Einwirkung von gerbend wirkenden Substanzen unterworfen und mit nitriertem Oel oder Nitrozellulose gemischt, wodurch schließlich ein Ersatzstoff für Holz, Leder, Kautschuk u. dgl. entsteht.

Dauernd plastisch sind die künstlichen Massen, die A. V. H. F. Chr. Clauson Kaas in Kopenhagen durch Mischen von Albuminaten oder albuminathaltigen Materialien mit den Hydroxyden des Aluminiums, der Metalle der Eisengruppe oder des Zinks (österreichisches Patent Nr. 13881, amerikanisches Patent Nr. 724 810) erzeugt.

Aus Eiweißstoffen verschiedener Art, wie Fibrin, Kasein, Wolle, Seide, Myosin, vegetabilischen Albuminen, Keratinproteinen usw. stellt ferner H. L. J. Chevassus in Lyon (schweizerisches Patent Nr. 46 446) Gegenstände wie Fäden, Seidenfäden, Films u. dgl. in der Weise her, daß er die Eiweißstoffe mit einem Alkali und sodann mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die so behandelten Eiweißstoffe lösen sich nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffüberschusses in Wasser zu einer mehr oder weniger viskosen Flüssigkeit, zu der alsdann ein Fällmittel, besonders Ammonsulfat oder sehr verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird. Infolgedessen wird die Masse noch zäher und gibt nach und nach eine feste elastische Masse. Mit einer Bleiazetatlösung erhält man einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Die aus der Masse erhaltenen Objekte werden mit Hilfe von Chinon, Hydrochinon oder Tannin gehärtet.

Aus vegetabilischem Eiweiß erhält F. G. Wiechmann (österreichisches Patent Nr. 41 710, französisches Patent Nr. 388 492) einen Kautschukersatz dadurch, daß er ersteres fein zerkleinert mit einer Kaseinlösung, sodann mit Schwefel behandelt und endlich vulkanisiert. Kleber und Glyzerin sind die Bestandteile der Mischung, aus der W. Pointner in Baltimore (amerikanisches Patent Nr. 619 336) eine zum Ueberziehen von Geweben geeignete Masse herstellt. Auch mischte er den Kleber mit pulverisierten Materialien, wie Kork, Weizenmehl, Asbest, Holzbrei, Schwefel, Asphalt usw. und erzielte dadurch plastische Massen (amerikanisches Patent Nr. 619 337).

Schließlich kombinierte er Kleber, Glyzerin und Füllkörper der genannten Art zwecks Erzielung einer elastischen, gleichmäßigen und festen Masse (amerikanisches Patent Nr. 619 338).

Neuesten Datums ist das Verfahren B. B. Goldsmiths in New York (amerikanisches Patent Nr. 924 057), vegetabilisches Eiweiß (Kleber, Legumin) dadurch in eine thermoplastische Masse überzuführen, daß man es mit Naphtholen, Phenolen, aromatischen Säuren, Aminen usw. mischt und die Mischung preßt.

Referate.

R. Lehner. Die Entwicklung der Kunstseiden-Industrie in den letzten Jahren. (Chem. Ztg. 1911, S. 125).

Die erste Periode industrieller Verwertung — zunächst der Chardonnetschen und Lehnerschen Nitrozellulose-Kunstseide — setzte anfangs der neunziger Jahre ein; die in Barmen-Elberfeld und in einigen Gegenden Sachsens konzentrierte Industrie der Ornamentartikel (Spitzen und Litzen) erkannte zuerst Anwendungsmöglichkeiten auf ihrem Gebiete, wo es weniger auf besondere Festigkeit und große Haltbarkeit, als auf mannigfaltige und hervorstechende Effekte ankommt. Eigenartig für die Kunstseide sind der hohe Glanz und die durch geringere Weichheit und größere Fadenstärke bedingte Sperrigkeit, welche es den Kunstfäden gestattet, sich gewissermaßen selbst zu tragen und auch in locker gewebten Artikeln, wie Spitzen und Zwischensätzen, genügende Elastizität zu entwickeln. — Die neue Industrie erlitt bald einen Rückschlag, hauptsächlich durch die Schwierigkeiten, welche die Denitrierung der Nitrozellulose-Fäden bereitete; es kam häufig vor, daß eine mangelhaft denitrierte Ware sich nicht gleichmäßig färben ließ, „streifig" wurde, während ein zu stark denitriertes Material zu viel an Festigkeit verlor und beim Färben und Verweben zerfiel. Kunstseide galt auch als unsolid, überdies war die Mode den Besätzen etc. ungünstig. Nach einer etwa fünfjährigen Unterbrechung setzte dann gegen Ende des Jahrhunderts fast unvermittelt der neue großartige Aufschwung der Kunstseiden-Industrie ein, welcher zu einem jährlichen Umsatz von mehreren Millionen Kilogramm führte und dem neuen Material einen festen Platz fast auf allen Gebieten der Textilindustrie sicherte.

Während der Stagnation hat einerseits die von den Nitrozellulosen ausgehende Industrie durch zum Teil radikale Fabrikationsänderungen die ihrem Produkt noch anhaftenden Mängel vollständig beseitigt, andererseits entstanden neue Kunstfädenarten. Pauly, Bronnert, Frémery und Urban arbeiteten das Kupferoxydammoniak-Zellulose-Verfahren aus, das heute in den Betrieben der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken (in Elberfeld) sowie deren Tochtergesellschaften in größtem Maßstab ausgeübt wird. Cross und Bevan entdeckten das Viskose-Verfahren, wonach als wasserlösliche Verbindung das Zellulosexanthogenat hergestellt wird. Dagegen erwies sich das [illegible]-Verfahren als nicht lebensfähig.

I. Kollodium-Seiden. Die ersten Fabriken waren die nach Chardonnet arbeitende Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet in Besançon und die Lehnersche Fabrik in Spreitenbach (Schweiz). Beide verspannen Auflösungen von Nitrozellulosen in Aether-Alkohol. Chardonnet verarbeitete sehr konzentrierte Lösungen, die mehr plastischen Massen glichen; Lehner wandte verdünntere Lösungen an, die leichter fließen und daher einfachere Apparatur (bez. zum Filtrieren und Spinnen) erforderten, allerdings erhöhten sich die Ausgaben für Lösungsmittel. Man unterscheidet das ältere Naß-Spinnverfahren und das jetzt allgemein von den Nitroseidenfabriken eingeführte Trockenspinnverfahren. Beim nassen Verfahren wurde der Rohfaden durch Einpressen des Kollodiums in Wasser erhalten; der feuchte Faden hat aber geringere Festigkeit, die Spinnöffnungen werden auch leicht verstopft und endlich macht die Wiedergewinnung der Lösungsmittel aus der stark verdünnten wässrigen Lösung Schwierigkeiten.

Das Trockenverfahren beruht darauf, daß hoch konzentrierte Kollodien schon bei geringer Verdunstung des Lösungsmittels die gelöste Nitrozellulose ausscheiden; man läßt daher die Kollodien durch äußerst feine Glaskapillaren direkt in die Luft austreten, wobei sich durch Verdunstung des Aether-Alkohols sofort ein fester Faden bildet, der mit mehreren Nachbarfäden gemeinsam von einer Spule aufgenommen wird; durch den Durchmesser der Spinnöffnung, die Umdrehungsgeschwindigkeit der Spule und durch den auf die Spinnlösung wirkenden Druck wird die Fadenstärke bestimmt und reguliert. — Die Wiedergewinnung des Lösungsmittels, zum mindesten des Alkohols, ist eine Lebensfrage für die Nitroseiden; die Aufgabe ist auch heute noch nicht vollständig gelöst. Die Nachbehandlung der Fäden [illegible] (zwecks Extraktion der Lösungsmittel) wirkt schädigend auf Glanz und Beschaffenheit der Kunstseide. — Trotz aller Schwierigkeiten wird gegenwärtig nahezu die Hälfte der auf etwa fünf Millionen kg geschätzten Jahresproduktion an Kunstfäden aus Kollodiumwolle hergestellt; es arbeiten danach die Chardonnetschen Fabriken in Besançon, die Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt a. M. mit Werken in Kelsterbach a. M. und Bobingen, die Kunstfädenfabrik [illegible] in Jülich, die belgischen Fabriken in Tubize und Obourg, die ungarische Fabrik in Sarvar, die italienischen Fabriken in Turin und Padua, sowie in letzter Zeit neu errichtete Fabriken in Schwetzingen und in Plauen, sowie in Polen, Rußland und Japan. Die neue Fabrik in Schwetzingen wurde in Anlehnung an eine bestehende Nitrozellulose- bezw. Zelluloid-Fabrik gegründet.

Digitized by Google

2. **Kupferoxydammoniak-Seide.** Man bereitet zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Kupfer oder Kupfersalzlösung das tiefblaue Kupferoxydammoniak, eines der wenigen Lösungsmittel für Zellulose; die Lösefähigkeit hängt von dem Kupfergehalt ab und ist außerdem nur bei niedriger Temperatur praktisch ausreichend. Bei steigender Temperatur sowie bei längerem Aufbewahren der Kupferzellulose-Lösungen findet ein Abbau des Zellulose-Moleküls statt, der für die Festigkeit des gesponnenen Fadens sehr nachteilig ist. — Verbesserungen streben möglichst hochprozentige Kupferlösungen sowie Verkürzung der Herstellungszeit der Lösungsmittel und der Auflösungsdauer der Zellulose an. Zur Vermeidung der Zersetzung der Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen ist Einhaltung tiefer Temperaturen am zweckmäßigsten. Das Verspinnen der Lösungen wurde früher in starker Schwefelsäure vorgenommen, wobei die Zellulosefaden ausgefällt wird, jedoch kann hierbei durch zu lange Säureeinwirkung (auch Neutralisationswärme des Ammoniaks) eine zu starke Hydratation und damit Schwächung des Fadens eintreten. In neuerer Zeit wird Ausfällen durch Alkali angewandt, das auch den Glanz der Fadenoberfläche erhöht (d. Merzerisierung); das im Innern des Fadens ausgefällte Kupferoxydhydrat kann durch Behandeln mit verdünnter Säure leicht entfernt werden. Anstelle von Säure bzw. Alkali empfiehlt die Hanauer Kunstseidefabrik als Fällbäder Sulfit-, Bisulfit- oder Ammonsalzlösungen.

Nach dem Kupfer-Verfahren arbeiteten die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld mit ihren Werken in Oberbruch bei Aachen und Niedermorschweiler bei Mülhausen i. E., ferner deren Schwester- und Tochtergesellschaften in Oesterreich (St. Pölten), Frankreich (Givet und Izieux), England (British Glanzstoff Manuf. Co. in Flint). Es wird jetzt schon ebensoviel Kunstseide nach diesem Verfahren hergestellt wie nach dem Nitroverfahren, das Kupferseidenverfahren ist rationeller und daher aussichtsreicher.

3. **Viskose-Seide.** Die Viskose, von Cross, Bevan und Beadle im Jahre 1892 entdeckt, ist die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Alkalizellulose-Xanthogensäure (bzw. von Polymerisationsstufen dieser Säure); sie wird erhalten durch Einwirken von Schwefelkohlenstoff auf Natronzellulose. Durch Erhitzen dieser Lösung sowie durch Behandeln mit Säuren oder Salzen wird daraus die Zellulose in Form von Kunstfäden gewonnen. In der Praxis waren lange schwierig der sog. Reifungs- (Polymerisations-) und Reinigungsprozeß, dem die Viskose unterworfen werden muß, um ein einheitliches und von lästigen Verunreinigungen freies Produkt zu erzielen. Ferner kleben die gesponnenen Fäden, die zuerst noch aus Xanthogenat bestehen und erst später in Zellulose übergehen, sehr stark und geben daher statt gleichmäßiger Ware ein wirres Gespinst. Erst seit kurzem ist es gelungen, Viskose-Seide in einer den anderen Kunstseiden ebenbürtigen Qualität an den Markt zu bringen. Die Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Azetatwerke in Sydowsaue bei Stettin, die Soc. Française de la Viscose, die Soc. Belge de la Viscose und besonders die Firma Sam. Courtauld & Co. in England liefern vorzügliche Kunstseide, zusammen etwa 1 Million kg pro Jahr. Courtauld will in den Verein. Staaten eine neue große Fabrik errichten.

4. **Zelluloseazetat-Seide.** Da jetzt erst im Laboratorium ausgearbeitet, dürfte das Produkt infolge seiner vorzüglichen Eigenschaften eine große Zukunft haben. Diese Fäden sind nicht wie 1 bis 3 regenerierte Zellulose- bezw. Zellulosehydrate, sondern bleiben Zellulose-Essigsäure-Ester; man erhält daher aus 162 Teilen Zellulose 288 Teile Zellulose-Triazetat, bzw. 330 Teile Zellulose-Tetraazetat. Während man früher die Azetylzellulose aus ihrer jeweils erhaltenen Lösung ausfällt und dann von der beigemischten konzentrierten Schwefelsäure befreien mußte, um eine Zerstörung des Moleküls zu verhindern, hat Knoevenagel (Knoll & Co.) gelehrt, durch Verwendung von Neutralsalzen fast unbegrenzt haltbare Lösungen zu gewinnen. Auch im Färben der Azetatseide sind sehr große Fortschritte gemacht.

5. **Künstliches Roßhaar und künstliches Stroh für Damenhüte.** Man gewinnt dieses Material entweder als von vornherein einheitlichen Faden durch Ausspritzen aus entsprechend weiten Düsen oder durch Zusammenfließenlassen mehrerer noch nicht vollständig erstarrter Einzelfädchen bzw. durch Zusammenkleben eines aus mehreren Kunstfäden zusammengesetzten Zwirns, bestehend aus natürlichem oder künstlichem Material durch ein Lösungsmittel für Zellulose, wobei eine Verschmelzung der einzelnen Fadenelemente stattfindet. Azetylzellulose hat, weil wasserfest, besondere Aussicht. — Viscellin wird hergestellt durch Ueberziehen eines Baumwollfadens mit Viskose; ähnlich ist Heide ein Baumwollfaden, der mit einer Mischung von Azetylzellulose und farbigen Bronzepulvern überzogen wird.

6. **Verwendungsgebiete, Produktion, Aussichten der Kunstseiden-Industrie.** Man schätzt die Selbstkostenpreise für Nitroseide auf M. 10.50 bis M. 12.—, für Kupferseide auf M. 8.— bis 10,50, für Viskose-Seide auf M. 7.— bis 9.50 pro kg; der Verkaufspreis beträgt M. 13.— bis 14.— für erstklassige, M. 8.— bis 9.— für Sekunda-Ware. — Gegenüber einem Jahreswert von rund 30 Mill. kg Naturseide hat die künstliche Seide z. Zt. einen Umsatz von etwa 6 Mill. kg erreicht. Da Natur- und Kunstseide sowohl chemisch als physikalisch verschieden sind und die künstliche Seide auch der natürlichen an Feinheit, Festigkeit und Elastizität nicht gleichkommt, ist ein Verdrängen der Naturseide ausgeschlossen, wenigstens durch die bisherigen Kunststoffe. S.

Piest, Ueber die Viskosität von Nitrozelluloselösungen. (Zeitschr. Sprengstoffwesen 1910, 10.)

Bei der Herstellung der Chardonnet-Kunstseide werden derartige Lösungen durch enge Düsen gepreßt, die Viskosität kommt dabei sehr in Betracht. — Lunge hat früher (Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 205) Versuche angestellt und dabei Lösungen von 3 g Kollodiumwolle (mit 12.41% N) in 100 ccm Ätheralkohol (2:1) benutzt, die er im Viskosimeter von Cochius prüfte (bei 15° C); man mißt dabei die Zeit, welche eine Luftblase von 2 ccm Inhalt gebraucht, um in einem, mit Nitrozelluloselösung gefüllten Glasrohr eine Strecke von 50 cm emporzusteigen. — Berl und Klaye (Zeitschr. Sprengstoffw. 1907, 381) benutzten das Viskosimeter von Ostwald und arbeiteten mit Azeton-Lösungen. — Piest hat mit dem von Cochius angegebenen Apparat gearbeitet, wonach die Zeiten bestimmt werden, in denen 200 ccm Nitrozelluloselösung einerseits, 200 ccm Wasser andererseits ausfließen (bei 20° C); der Quotient ergibt den Flüssigkeitsgrad. Autor prüfte die Viskosität von Lösungen von

a) beständiger Nitrozellulose, welche aus verschiedenartig vorbereiteter Baumwolle hergestellt war;
b) beständiger Nitrozellulose, welche bei höherer Temperatur erhitzt war;
c) unbeständiger Nitrozellulose, ohne und mit Zusatz von Mischsäure;
d) beständiger Nitrozellulose ohne und mit Zusatz von Mischsäure;
e) beständiger Nitrozellulose, ohne und mit Zusatz von Essigsäure;
f) unbeständiger Nitrozellulose nach den ersten Wäschen und nachdem dieselbe durch Mahlen und Fertigwaschen beständig geworden war.

Als Schlußfolgerung der Versuche ergibt sich die Anwendbarkeit folgender Mittel zur Erreichung einer geringen Viskosität:

1. Man nitriert die Baumwolle bei höherer Temperatur (dadurch wird aber die Ausbeute an Nitrozellulose geringer und die Abfallsäure erleidet infolge der Oxydationswirkungen der Salpetersäure auf die Baumwolle eine starke Veränderung, so daß deren Aufbereitung für die folgenden Nitrierungen beschränkt wird).
2. Man verlängert die Nitrierzeit (dadurch wird aber die Leistungsfähigkeit der Nitrieranlage eine geringere, auch wird die Abfallsäure stark verändert).
3. Man verwendet stark gebleichte oder merzerisierte Baumwolle; dann ist aber eine größere Anzahl heißer Waschen erforderlich, um die Nitrozellulose chemisch beständig zu machen).
4. Man setzt zum Lösungsmittel Mineralsäuren (dann würden eiserne Mischapparate und Pressen stark angegriffen werden); die Säure würde beim Denitrieren der Kunstseide wieder entfernt.
5. Man setzt zum Lösungsmittel Essigsäure oder eine andere organische Säure (eiserne Apparate würden von der Säure angegriffen werden); die Säure läßt sich beim Denitrieren der Kunstseide leicht entfernen.
6. Ausgiebiges Waschen der Nitrozellulose und ein hoher Grad der chemischen Beständigkeit ist zur Erzielung einer geringen Zähflüssigkeit der Nitrozelluloselösungen günstig. —s.

Schoep, Ueber ein neues Ultrafilter. (Kolloid-Zeitschrift, Febr. 1911.)

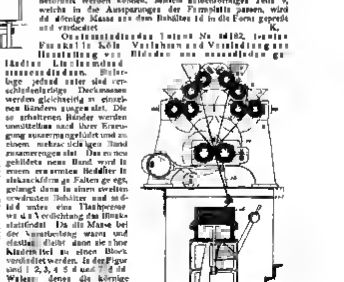
Autor kommt zu folgenden Resultaten: 1. Durch Hinzufügung eines gewissen Quantums Glyzerin zu einer äther-alkoholischen Lösung von Kollodiumwolle vergrößert man die Porosität des Kollodiumhäutchens, da sich in dem letzteren Glyzerin-Emulsion bildet. 2. Durch Hinzufügung von Glyzerin und Rizinusöl zu einer Lösung der Kollodiumwolle in bestimmten Verhältnissen bekommt man ein Häutchen, welches, wenn entstanden ist, fortgewaschen, kolloide Lösungen ein ohne Druck wirkendes Filter bildet. 3. Durch Ab- oder Zunahme des im Kollodium enthaltenen Glyzerinquantums ist es in gewissen Grenzen möglich, die Durchlässigkeit des Filters zu vergrößern oder zu vermindern.

Bücher-Besprechungen

Die Kinematographie. Wesen, Entstehung und Ziele des lebenden Bildes von **K. W. Wolf-Czapek** mit 41 Abbildungen. II. erweiterte Auflage. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1911. Preis M. 4.—

Das nun in neuer wesentlich erweiterter Auflage vorliegende Buch des in Fachkreisen wohlbekannten Verfassers hat sich die Aufgabe gestellt, nicht nur zum allgemeinen Verständnis, sondern auch besonders zur praktischen Ausübung der Kinematographie anzuleiten. Die einführenden Abschnitte machen auch den in der Photographie nicht Bewanderten mit den Grundzügen der photographischen Technik bekannt und geben gleichzeitig eine umfassende Uebersicht über die Entwicklung der Reihenbildkunst mit besonderer Berücksichtigung des für die Kinematographie Wissenswerten. Es folgt die eingehende Schilderung der zur Aufnahme kinematographischer Bilder und ihrer Wiedergabe durch Projektion erforderlichen Apparatur und deren praktischer Handhabung, wobei anregende und nützliche Winke zur Wahl der Gegenstände, über die Expositionszeiten bei verschiedenen Lichtverhältnissen, zum Entwickeln, Kopieren, Kolorieren der Auf-

Digitized by Google



nahmen etc. gegeben werden. Hervorzuheben ist das besonderen Aufnahmemethoden gewidmete interessante Kapitel, in dem wir unter anderm auch Auskunft über Herstellung von Mikrokinematogrammen und kinematographischen Aufnahmen vom Ballon aus erhalten. Wertvoll ist ein Hinweis auf die bestehenden Polizeivorschriften mit der Forderung, die Bedienung der Apparate geschulten und geprüften Personen anzuvertrauen, statt die Vorführungen durch Sicherheitsmaßregeln zu erschweren, die z. T. ganz unzweckmäßig sind, oder aber durch Unwissenheit der Operateure wertlos werden. Das Buch berührt auch die bisher angestellten Versuche auf den Gebieten der Stereo-, Farben- und Röntgenkinematographie und gibt zum Abschluß eine übersichtliche Darstellung der Anwendungen des lebenden Bildes in Kunst, Naturwissenschaften, Rechtspflege, Technik, Unterricht und Reklame mit Hinweis auf die einschlägige Literatur. Eine allgemein faßliche Form und anschauliche Darstellung des Stoffes zeichnet auch diese neue Auflage aus, und wird dem Buche zweifellos auch weiterhin viele Freunde erwerben. W.

Invalidendank Annoncen-Expedition. Zeitungs-Katalog 1911. Zentrale Berlin W. 8, Leipzigerstraße 23.

Der Verein Invalidendank unterhält einige erwerbende Abteilungen, darunter auch eine Annoncen-Expedition. Dem Verwaltungsrat des Vereins gehören Namen von allerersten Range an, so Herzog von Ratibor, Reichsbank-Präsident Havenstein, Ministerialdirektor Dr. [illegible], General der Artillerie z. D. [illegible], General der Infanterie z. D. von [illegible], Generalkonsul [illegible] u. a. Vorsitzender des Vereins ist Generalleutnant z. D. Freiherr von [illegible], Direktor ist Generalmajor z. D. [illegible]. — Die Annoncen-Expedition Invalidendank blickt auf eine fast 40jährige Tätigkeit zurück, für ihre Leistungsfähigkeit bürgt auch der vorliegende Zeitungskatalog, welcher in seiner Zuverlässigkeit, Uebersichtlichkeit und Ausführlichkeit ein gutes Nachschlagewerk bietet. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 228647. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. **Formeinrichtung zur Herstellung von Inlaid-Teppichen aus Linoleum o. dgl.** Die Hälfte des Teppichs mit Borde darstellende Schablonen werden, nachdem mittels derselben je eine Farbe der einen Hälfte des Teppichs auf das Unterlagegewebe aufgeformt worden ist, entsprechend abgehoben, um 180° gedreht und, nachdem das Unterlagegewebe mit den aufgeformten Hälften um die Breite dieser Hälften vorbewegt worden ist, wieder auf das Unterlagegewebe zwecks Aufformung der zweiten Teppichhälfte gesenkt. 1, 2, 3 sind beispielsweise drei im Zuge der Bewegungsrichtung des Unterlagegewebes 7 gegen die Presse b hintereinander angeordnete Drehvorrichtungen, an welchen die Schablonen 4, 5, 6, welche je den entsprechenden Musterteil der einen Hälfte eines Teppichs mit Borde darstellen, aufgehängt werden können. Mit den Schablonen wird Linoleummasse auf das Unterlagegewebe aufgeformt, diesmal werden die Schablonen durch die Anhebevorrichtung, die aus den heb- und senkbaren Schienen 8 besteht, angehoben und an die Drehvorrichtungen 1, 2, 3 eingehakt. Nunmehr werden sämtliche Drehvorrichtungen mit den Schablonen um 180° gedreht und auf das Untergewebe wieder gesenkt, nachdem dies um die Breite des halben Teppichs vorbewegt ist, worauf das Formen der zweiten Hälfte des Teppichs erfolgt. K.

Belgisches Patent Nr. 7920 v. J. 1910. Richard Holtkott in Hamburg. **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Linoleum.** Die verschiedenfarbigen Linoleummassen werden nebeneinander einem Kalander mit den Walzen 1, 1 zugeführt, wobei Leisten 2, die dicht an die Walzen geführt sind, ein Vermischen der verschiedenen Massen verhindern. Auch auf der anderen Seite der Unterwalze sind entsprechende Leisten 3 vorgesehen, die sich bis zur Trägewalze 4 erstrecken und über denen erhitzte Abstreicher 5 sitzen zur Entfernung überflüssiger Masse. Es werden so verschiedenfarbig gestreifte Muster erhalten, deren Streifen scharf gegeneinander abgegrenzt sind. K.

Französisches Patent Nr. 414760. M. Charles [illegible] Smith. **Verfahren zur Herstellung von Inlaid-Linoleum.** Verwendet man bei der Herstellung derartiger Linoleume Dessinformen, in die die körnige Masse eingefüllt wird, dann greifen beim Pressen der ganzen Platte die dichteren Teile über die anderen hinweg, so daß das Muster verwischt wird. Um dies zu vermeiden, wird die Masse in Dessinformen gleichmäßig zusammengepreßt, so daß alle Teile der Platte beim Fertigpressen den gleichen Widerstand bieten. Die Dessinformen 1 sind am Oberteil 2 von Pressen in Führungen 3 angebracht, die Masse befindet sich in dem an der unteren Preßplatte vorgesehenen Behälter 4. Ein durch hydraulischen Druck bewegbarer Kolben 5, der genau in den Formraum 6 der Form 1 paßt, preßt die Masse in dem gewünschten Maße zusammen, worauf das vorgepreßte Stück auf das Grundgewebe aufgebracht wird. K.

Französisches Patent Nr. 414[illegible]. M. Charles [illegible] Smith. **Maschine zur Herstellung von Inlaid-Linoleum.** Unter einem Tisch 1 (Fig. 1) bewegt sich intermittierend ein endloses Metallband 2, welches das Grundgewebe trägt.

Fig. 1

Fig. 2.

Mehrere Pressen 3 zum Aufpressen der Dessinteile sind über dem Tisch 1 angeordnet und erhalten die verschiedenen Teile von Vorpressen 4, die neben den Pressen 3 stehen und mit diesen durch Schienen 5 verbunden sind. Die endgültige Pressung der fertigen Platte wird durch Presse 6 bewirkt. Die Pressen 4 besitzen Formplatten 7 (Fig. 2), die am Pressenoberteil 4 in Führungen gehalten und auf den Schienen 5 zu den Pressen 3 befördert werden können. Mittels kolbenförmiger Teile 9, welche in die Aussparungen der Formplatte passen, wird die körnige Masse aus dem Behälter 10 in die Form gepreßt und verdichtet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44182. [illegible] in Köln. **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bändern aus verschiedenfarbigem Linoleum und [illegible].** Gemäß der Erfindung werden verschiedenfarbige Deckmassen gleichzeitig zu einzelnen Bändern ausgewalzt. Die so erhaltenen Bänder werden unmittelbar nach ihrer Erzeugung aneinandergefügt und zu einem mehrschichtigen Band zusammengewalzt. Das so neu gebildete neue Band wird in einem erwärmten Behälter in abwechselnden Falten gelegt, gelangt dann in einen zweiten erwärmten Behälter und schließlich unter eine Flachpresse, wo die Verdichtung des Blocks stattfindet. Da die Masse bei der Verarbeitung warm und elastisch bleibt, kann sie ohne Bindemittel zu einem Block verdichtet werden. In der Figur sind 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7, 8 die Walzen, denen die körnige Masse durch Trichter 9, 10, 11 und 12 zugeführt wird. Die Walzen 1, 3, 5, 7 sind exzentrisch gelagert, so daß Bänder verschiedener Dicke hergestellt werden. Durch die Walzen 13, 14 werden diese Bänder zusammengewalzt und dann mittels der Pendels

ist in dem durch Dampf geheizten Behälter 16 zickzackförmig übereinander geschichtet. Ist der Behälter 16 gefüllt, dann wird das Band durchschnitten, wozu Pendel 15 mit einem Messer versehen ist. Ein den Boden des Behälters 16 bildender Schieber 17 wird hierauf fortgezogen, der Tisch 18 mittels Zahnstange 19 und Sektor 20 gesenkt und die Masse gelangt in den Behälter 21. Dieser ist geheizt und auf Rädern gelagert, so daß er mit seinem Inhalt unter die daneben befindliche geheizte Presse gefahren werden kann, wo die Vereinigung der Bänder erfolgt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 14088. Ernst Kridel in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von dauerhaftem Sohlleder und ähnlichen Produkten. Ein aus Tierfasern durch Fräsen, Pressen, Quetschen usw. hergestellter, zweckmäßig in Längs- und Querfaser gelagert kardierter Filz, der mit Gerbstoffbrühe behandelt, gewaschen, eventuell mit dünner Tonerdeseifenlösung behandelt und schließlich in gut lauwarmer Luft getrocknet ist, wird wechselweise mit Dichtungsmitteln gesättigt. Von letzteren besteht die erste aus einer Lösung geeigneter Harze (Guttapercha, Balata u. s. w.) in Schwefelkohlenstoff u. dgl., die zweite aus Raffinerieresten von harzenden Oelen und die dritte aus hochgradig oxydierten harzenden Oelen. Die Sättigung des Filzes wird solange fortgesetzt, bis das Endprodukt nach seiner letzten Trocknung ein vorher erfahrungsgemäß festgesetztes Gesamtgewicht aufweist. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 14036. [illegible] Cawlik in Reselen. Verfahren zum Zusammenkleben von Materialstücken und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit wasserunlöslichen Stoffen. Das Klebemittel wird in trockener oder nur mäßig angefeuchteter, aber nicht gelöster Form auf die Stoffe aufgetragen und erst später durch Behandlung mit einem Dampf-, gas- oder nebelförmigen Lösungsmittel gelöst. Zweckmäßig trägt man eine aus staubfein zerkleinertem Zelluloid, Acetylzellulose, Nitrozellulose oder dgl., rein oder gemischt mit Füll- oder Beschwerungsstoffen bestehende Schicht trocken oder mit einer nicht lösenden indifferenten Flüssigkeit angefeuchtet auf Stoff- oder Papierbahnen auf und behandelt das Ganze zur Lösung des Klebemittels mit dem Dampf-, gas- oder nebelförmigen Lösungsmittel. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel
(Patentklasse 22.)

Britisches Patent Nr. 24165/1909. Ann Vacano in Aberaytban. Dampffestes Dichtungsmittel für Leder zur Reparatur von Booten und Schuhen. Das Mittel besteht aus 1 Teilen Methylalkohol, 36 Teilen Benzolin, 1 Teil Bleiweiß, 1 Teil gelben Schellack, 6 Teilen gewöhnlichem Harz und 5 Teilen Rohguttapercha. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. Nr. 232600 vom 10. 1. 08. Julius Gedanne in Charlottenburg. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande. Die Verwendung von künstlichen Fäden ist bis jetzt wegen ihrer für manche Zwecke nicht genügenden Elastizität und Haltbarkeit, besonders aber wegen der beim Feuchtwerden stark verminderten Festigkeit eine beschränkte. Durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren werden diese Uebelstände in einer bisher nicht erreichten Weise vermindert und somit ein Fortschritt auf dem Gebiete der Kunstseidenindustrie erzielt. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man Kunstfäden, Gespinste oder Gewebe aus derartigen Fäden unter Zuhilfenahme von Kautschuk erzeugt oder damit behandelt und dann vulkanisiert. Der Kautschuk kann also entweder der Spinnmasse zugegeben werden oder in Lösung auf die aus den Kapillaren beim Spinnen austretenden Fäden oder die daraus hergestellten Gespinste, Gewebe usw. durch [illegible] u. dgl. aufgebracht werden. In allen Fällen aber muß die kautschukhaltige Ware vulkanisiert werden, und zwar am einfachsten nach einer der üblichen Methoden mit Schwefelchlorür u. dgl. Zu diesem Zwecke kann zunächst der Schwefel in geeigneter Form als solcher oder als Schwefelverbindung dem Kautschuk auch unmittelbar beigefügt werden, wobei sofort sowohl kautschuk- als auch schwefelenthaltende Produkte erhalten werden, die in üblicher Weise vulkanisiert werden können. K.

[illegible] Patent Nr. 11364/1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung gepreßter oder geformter Körper aus Verbindungen der Zellulose. Die Herstellung der Körper aus Zelluloseestern besteht darin, daß man die letzteren (z. B. Zelluloseacetat) in Pentachloräthan und event. einem anderen Lösungsmittel löst oder mit ihm verknetet und dann die Lösung auf Platten ausgießt oder die Knetmasse preßt. K.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b).

D. R.-Patent Nr. 231660 vom 20. 2. 10. Richard Reiner in Krefeld. Verfahren zur Herstellung einer dauernd plastisch bleibenden Masse für Modellierzwecke im Kunstgewerbe. Man bringt 60 g Stärke durch Erhitzen auf 170° zum Schmelzen und setzt dieser Schmelze allmählich 170 g Glyzerin, 300 g Dextrin und einige Tropfen Zitronenöl unter gutem Rühren zu. Um die Masse möglichst homogen zu machen, treibt man sie nach dem Erkalten durch eine Farbmühle. K.

[illegible] Patent Nr. [illegible]. Anna Lang, geb. [illegible] in Osnabrück. Ueberführung von Hornmasse oder ähnlichen Hornstoffen in flache Scheiben. Man kocht das Hornmaterial in Fett oder einem Oel und macht es dadurch weich und infolgedessen geeignet zur Ueberführung in flache Scheiben. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Erteilung amtlicher Auskünfte in Zolltarif-Angelegenheiten in Deutschland. Für alle Zweige der Industrie und des Handels war es bisher zum Teil mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, den Zollsatz festzustellen, der für eine ausländische Ware beim Eingange in das deutsche Zollgebiet zur Erhebung gelangte. Selbst die Einsicht des Zolltarifes konnte hier nicht immer Abhilfe schaffen, ganz besonders nicht bei denjenigen Artikeln, die in dem amtlichen Warenverzeichnisse zum Zolltarif nicht namentlich aufgeführt worden waren. Hierbei handelt es sich in erster Linie um solche Erzeugnisse, die nach der Beschaffenheit des Materials zur Verzollung gezogen werden. Außerdem ist auch noch der Umstand zu berücksichtigen, daß diese und jene Tarifstelle in verschiedenem Sinne ausgelegt werden kann und daß oft die Kenntnis etwaiger hierzu bereits ergangener behördlicher Entscheidungen erforderlich ist, um die fragliche Ware in die richtige Tarifstelle einzureihen.

Um diesen Mangel, der sich schon seit Jahren hindurch in der Geschäfts- und Handelswelt fühlbar gemacht hatte, abzustellen, sind von seiten verschiedener Handelskammern und sonstiger Vereinigungen schon hier und da Zollauskunftsbureaus errichtet worden.

Auch der Reichstag hat sich schon mit der Frage der Schaffung eines Reichstarifamtes wiederholt beschäftigt. Die Errichtung einer solchen Zentralstelle würde nicht nur im Interesse der gesamten Handelswelt, sondern auch im Interesse der Verwaltung selbst liegen.

Wenn auch für die einzelnen Bundesstaaten — die Erhebung der Zölle im Deutschen Reiche ist Sache der Einzelstaaten und nicht des Reiches — das amtliche Warenverzeichnis zum Zolltarife die gemeinsame Grundlage bildet, nach der die Zölle zur Erhebung gelangen, so ist es dennoch nicht möglich, auf dieser Basis allein eine vollständig gleichmäßige Verzollung aller zur Einfuhr gelangenden Erzeugnisse bei den zahlreichen Zollstellen herbeizuführen.

Wenn nun auch von der Errichtung eines Reichstarifamtes aus den verschiedensten Gründen Abstand genommen worden ist, so ist die Angelegenheit selbst dennoch dadurch ein gutes Stück weiter gekommen, daß seit einigen Jahren bei uns amtliche Auskünfte in allen Tarifangelegenheiten erteilt werden, die für die Behörden für einen bestimmten Zeitraum verbindlich sind. Die einzelnen Direktivbehörden haben die Befugnis, über die Zolltarifierung von Waren, deren Einfuhr in das deutsche Zollgebiet beabsichtigt wird, sowie über die dabei in Betracht kommenden Tarifbestimmungen und Tarifsätze amtliche Auskunft zu erteilen. Zuständig ist diejenige Direktivbehörde, in deren Bezirke die Schlußabfertigung der Ware stattfinden muß.

Da diese einschlägige Einrichtung in der Geschäfts- und Handelswelt nur sehr wenig bekannt ist, sollen die hauptsächlichsten Erfordernisse für die Erlangung einer Auskunft nachstehend zur allgemeinen Kenntnis unserer Leser gebracht werden.

Der Fragesteller hat Beschaffenheit, Herstellungsart und Verwendungszweck der Ware wahrheitsgetreu anzugeben und 4 Warenproben, im Falle der Notwendigkeit einer technischen Untersuchung auch die zu deren Ausführung erforderlichen weiteren Proben zur Verfügung zu stellen. Von den 4 Proben, die amtlich zu kennzeichnen sind, verbleibt die eine bei der Direktivbehörde, die zweite erhält der zuständige Reichsbevollmächtigte für Zölle und Steuern, die dritte wird dem Fragesteller zurückgegeben und die vierte wird derjenigen Zollstelle überwiesen, bei welcher die Schlußabfertigung erfolgen soll, wenn die Ware in den freien Verkehr gesetzt wird.

Ist die Vorlegung von Proben durch die Beschaffenheit der Ware ausgeschlossen, so ist der Anfrage in 4 Stücken entweder eine Abbildung der Ware oder eine so genaue Beschreibung beizufügen, daß die verlangte Auskunft erteilt werden kann und nachher die Ware erkennbar bleibt. Die Abbildungen und Beschreibungen werden amtlich gekennzeichnet und in derselben Weise, wie dies für die Warenproben vorgeschrieben ist, verteilt.

Ist weder die Vorlegung von Proben noch eine ausreichende deutliche und erschöpfende Beschreibung der Ware möglich, so wird die Erteilung einer Auskunft abgelehnt.

Die Direktivbehörde kann von der Vorlegung von Proben absehen, soweit sie diese für entbehrlich erachtet.

Der Fragesteller hat ferner anzugeben:

a) ob er die gleiche Anfrage bereits an eine andere Direktivbehörde gerichtet und welche Auskunft er von dieser erhalten hat;
b) ob und über welche Zollstelle die Ware bereits von ihm oder seines Wissens von anderen eingeführt worden ist und welche Zollbehandlung sie dabei unterlegen hat;
c) bei welcher Zollstelle des Direktivbezirkes er die Schlußabfertigung der Ware zu beantragen beabsichtigt, oder daß und warum er eine solche nicht zu bezeichnen vermag.

Der Fragesteller hat bei einer Anfrage in Zolltarifangelegenheiten einen besonders für diesen Zweck vorgeschriebenen Fragebogen

Digitized by Google

zu beantragen. Eine Beschwerde gegen die erteilte Auskunft steht dem Antragenden nicht zu. Die Befugnis des Zollpflichtigen, gegen eine auf Grund der erteilten Auskunft erfolgte Warenabfertigung Beschwerde zu erheben, wird hierdurch nicht berührt.

Die Kosten der etwa erforderlichen sachverständigen Untersuchung der Waren, sowie die durch die Beförderung der Warenproben entstehenden Aufwendungen hat der Fragesteller zu tragen. Weitere Kosten können ihm aber nicht auferlegt werden. Die Direktivbehörden sind befugt, die Bestellung eines angemessenen Kostenvorschusses zu verlangen. Insbesondere hat dies dann zu geschehen, wenn der Fragesteller im Inlande weder seinen Wohnsitz noch eine gewerbliche Niederlassung hat. Von der erteilten Auskunft wird derjenigen Zollstelle des Direktivbezirkes, bei welcher die Schlußabfertigung der Ware erfolgen soll, Kenntnis gegeben. Unter Umständen werden auch die anderen Zollstellen des Direktivbezirkes von der erteilten Auskunft benachrichtigt.

Die der erteilten Auskunft zugrunde liegende Entscheidung ist für die der Direktivbehörde unterstellten Zollbehörden maßgebend. Soweit die erteilte Auskunft sich auf die Ergebnisse einer chemischen oder mikroskopischen Untersuchung gründet, kann die Abfertigung der Ware nach Maßgabe der Auskunft von dem Ausfall einer erneut vorzunehmenden Untersuchung abhängig gemacht, auch mit Rücksicht hierauf auf bestimmte Zollstellen beschränkt werden. Abgesehen hiervon hat der Fragesteller das Recht, die Anwendung der durch die Auskunft festgesetzten Zollbehandlung bei allen mit den entsprechenden Abfertigungsbefugnissen versehenen Zollstellen des Direktivbezirkes zu verlangen.

Wird nach der Erteilung der Auskunft die ihr zugrunde liegende Entscheidung von der Direktivbehörde selbst oder von der obersten Landes-Finanzbehörde oder vom Bundesrate dahin abgeändert, daß die Ware einem höheren Zollsatz unterliegt, oder daß ein geringerer Taraabzug einzutreten hat, so ist von der Nacherhebung des Zollunterschiedes für diejenigen Warensendungen des Fragestellers abzusehen, welche vor der Bekanntgabe der Aenderung an die Abfertigungsstelle im Vertrauen auf die erteilte Auskunft zur Schlußabfertigung gelangt sind. Hat jedoch der Fragesteller Angaben wider besseres Wissen unterlassen oder unrichtig gemacht, so wird der Zollunterschied von ihm eingezogen.

Wer unter Berufung auf eine Auskunft eine andere, mit einem höheren Zollsatze belegte Ware einzuführen versucht, unterliegt den Strafbestimmungen des Vereinszollgesetzes.

Die obersten Landes-Finanzbehörden sind ermächtigt, die der Auskunft zugrunde liegende Entscheidung auch nach deren Abänderung auf die vom Fragesteller auf Grund der Auskunft eingeführten Waren noch drei Monate lang weiter anwenden zu lassen, wenn der Fragesteller nachweist, daß die Einfuhr infolge von Verträgen stattfindet, welche er vor der Bekanntgabe der Abänderung an die Abfertigungsstelle in gutem Glauben abgeschlossen hat. Diese Bestimmung findet aber keine Anwendung, wenn die ursprüngliche Entscheidung durch Aenderungen der Gesetzgebung oder des Warenverzeichnisses zum Zolltarif oder anderer öffentlich bekannt gemachter Ausführungsvorschriften ihre Gültigkeit verloren hat.

Jede Aenderung in der der Auskunft zugrunde liegenden Entscheidung, sofern sie nicht auf Aenderungen der Gesetzgebung oder des Warenverzeichnisses zum Zolltarif oder anderer öffentlich bekannt gemachter Ausführungsvorschriften beruht, ist dem Fragesteller innerhalb eines Jahres von der Erteilung der Auskunft ab sofort von Amts wegen mitzuteilen. Später erfolgt eine Mitteilung nur auf Anfrage. Der für die Abfertigung der Ware zuständigen Zollstelle des Direktivbezirkes wird von Aenderungen einer Auskunft sofort Kenntnis gegeben.

Die Reichsbevollmächtigten für Zölle und Steuern haben von den erteilten Auskünften sowie deren Abänderungen fortlaufend Kenntnis zu nehmen und sie mit tunlichster Beschleunigung dem Reichsschatzamt unter Vorlegung der ihnen überwiesenen zugehörigen Proben, Abbildungen oder Beschreibungen der Ware mitzuteilen.

Das Reichsschatzamt trägt dafür Sorge, daß Verschiedenheiten in den von mehreren Direktivbehörden über dieselbe Ware erteilten Auskünften mit größter Beschleunigung durch Vermittelung der beteiligten obersten Landes-Finanzbehörden oder des Bundesrates beseitigt werden.

Es kann Importeuren von solchen Artikeln, deren Zollbehandlung nicht ohne weiteres als vollständig feststehend zu erachten ist, nicht dringend genug geraten werden, von dieser Einrichtung Gebrauch zu machen, da dieselbe dazu angetan ist, den Einführer einer ausländischen Ware in vielen Fällen vor unangenehmen Verdrießlichkeiten und Geldverlusten zu schützen. Erfolgt zum Beispiel die Einfuhr eines Artikels — ohne daß vorher eine Auskunft eingeholt worden ist — durch ein Versehen oder eine unrichtige Auffassung vonseiten des Zollbeamten zu einem niedrigeren Zollsatze als später von einer höheren Instanz entschieden wird, so ist unweigerlich unter allen Umständen — sofern noch keine Verjährung eingetreten ist — die Zolldifferenz nachzuzahlen, auch wenn die Einfuhr auf Grund von Verträgen, fußend auf eine vorherige Zollbehandlung, stattgefunden hat und die Ware längst verkauft worden ist. In solchen Fällen kann dann eventuell nur der Bundesrat aus Billigkeitsrücksichten anordnen, daß von einer Nacherhebung abgesehen werden soll.

* * *

Wir werden von jetzt ab die für uns in Frage kommenden Entscheidungen und amtlichen Auskünfte fortlaufend unseren Lesern mitteilen.

Wir verfolgen damit einen doppelten Zweck. Erstens ist die Kenntnis der erteilten Entscheidungen und Auskünfte für den Importeur von Wichtigkeit, andererseits bekommt man aber auf diese Weise auch Kenntnis von diesen und jenen Neuerungen, die sich aus dem Auslande nach uns Eingang verschaffen, was in mancher Hinsicht zu vorteilhaften Anregungen Veranlassung geben dürfte.

Zollbehandlung von gewebeähnlichen Erzeugnissen aus Kunstseidenmasse. Tarifnummern 406, 408, 410 und 411.

Nach einem neuen Verfahren werden Gewebenachahmungen aus Kunstseidenmasse in der Weise hergestellt, daß die Kunstseidenmasse in flüssigem Zustand auf Walzen, denen ein Tüll-, Gaze-, Spitzen- oder dergleichen Muster eingraviert ist, gegossen und alsdann durch Behandlung mit Wasser verdünnter Schwefelsäure oder dergleichen gehärtet wird, worauf die feste Gewebenachahmung von der Walze abgenommen werden kann. Es entspricht der Absicht des Tarifes, daß diese durch Gießen hergestellten gewebeähnlichen Erzeugnisse aus Kunstseidenmasse wie Gewebe aus Kunstseide verzollt werden. (Zu vergleichen Stichwort „Gewebe" Ziffer Id des amtlichen Warenverzeichnisses zum Zolltarife.)

Tarifnummer 384. **Zollbehandlung von Abfallaugen der Zellstoffherstellung.** Entscheidung des Königl. Preuß. Finanzministers.

Die den Gegenstand der Beschwerde bildende, als Zellulose-Abgang-Lauge, Zellulose-Kocher-Abgang-Lauge oder Zellulose-Kocher-Abfall-Lauge bezeichnete Ware enthält nach dem Ergebnis von mehreren untereinander übereinstimmenden Untersuchungen der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle 28,2 Prozent gerbende Stoffe. Die Ware ist danach als ein Gerbstoffauszug zu behandeln und mit Rücksicht auf ihre zu mehr als 28° Bé ermittelte Dichte gemäß der Bestimmung in Ziffer 2 unter „Gerbstoffauszüge" und der Anmerkung 1 zu diesem Stichwort des Warenverzeichnisses als anderweit nicht genannter fester Gerbstoffauszug nach der Tarifnummer 384 zum vertragsmäßigen Satze von 6 Mk. für den Doppelzentner zu verzollen.

Tarifnummer 640. **Oesen aus Messingblech mit Zellhornumhüllung.** Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner.

Die Oesen bestehen aus dünnen verzinnten Messinghülsen mit nach außen umgebogenem Rande. Der Rand und die Innenseite der Hülse ist mit einem weißen Zellhornüberzuge versehen. Der Zellhornüberzug dient nach der Angabe des Fragestellers dazu, die Oesen vor dem Oxydieren zu schützen. Da er seiner Ausdehnung nach als wesentlich anzusehen ist, sind die Oesen als Ware ganz oder teilweise aus Zellhorn zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" und Anmerkung dazu.) Die Oesen werden in sogenannte Manschettenschoner aus Zellhorn (Zellhornwäsche) eingesetzt. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 521. **Gürtelstreifen aus Ledernachahmung.** Zollsatz 150 Mk. für einen Doppelzentner.

Die Warenprobe stellt sich als ungefähr 4 Zentimeter breiter bandartiger Streifen dar, der an den Rändern in einer Breite von 50 Millimeter saumartig umgelegt und gepreßt ist. Die umgelegten Ränder sind an der Rückseite festgeklebt. Der Gürtelbandstreifen besteht auf der Schauseite aus einem mit Zellhorn überzogenen Gewebe (Pegamoid), das eine durch Pressen hervorgerufene lederähnliche Narbenbildung zeigt. Um dem Pegamoid eine für den Verwendungszweck als Gürtelband erforderliche gewisse Stärke und Steifheit zu verleihen, hat es eine durch Kleben mit einer Kautschuklösung verbundene Unterlage erhalten, die aus einem sogenannten gestreckten Vlies aus einem Gemisch von durchfilzten Leinen- und Baumwollfasern durch Pressung und Tränkung mit Guttapercha hergestellt ist. Für die zolltarifarische Behandlung der Ware ist das die Schauseite bildende Pegamoid maßgebend. Nach der Anmerkung zum Stichwort „Pegamoid" des Warenverzeichnisses findet auf Pegamoid die Allgemeine Anmerkung Id zu Ziffer I bis III beim Stichwort „Gewebe" Anwendung. Hiernach sind Gegenstände aus Geweben, die in anderer Weise als durch Nähen hergestellt sind (z. B. durch Kleben), wie genähte Gegenstände aus Pegamoidware zu verzollen. Die Ware, die sich nicht mehr als Gewebe, sondern bereits als zu einem bestimmten Zweck durch Kleben usw. erkennbar vorgerichteter Gegenstand aus Geweben kennzeichnet, ist somit nach der Tarifnummer 521 mit 150 Mk. für den Doppelzentner zu verzollen. Die Ware soll zur Herstellung von Damengürteln Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 664. **Einseitig paraffiniertes braunes Seidenpapier.** Zollsatz 12 Mark für einen Doppelzentner.

Die vorgelegten Proben bestehen aus rechteckigen, 7 Zentimeter langen und 4 Zentimeter breiten Abschnitten aus dünnem, durchscheinendem, braunem Seidenpapier, das auf der einen Seite paraffiniert (gewachst) ist. Das Papier ist, vorausgesetzt, daß es nicht in Aufmachungen für den Einzelverkauf eingeht, nach der Tarifnummer 664 mit 12 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer II und Allgemeine Anmerkung.) Das Papier soll zum Einpacken von Suppenwürfeln Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer [illegible]. **Glasierte Steinplatten aus Kunststein.** Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner.

Die als glasierte Steinplatten aus Kunststein bezeichneten Warenproben sind aus feuerfester gemahlener Schamottemasse hergestellt. Die vier Proben, die eine rechteckige Form haben und auf der Schauseite an einer Schmalseite abgerundet sind, weisen verschiedene Größenverhältnisse auf. Sämtliche Proben sind einfarbig von dunkel-

Digitized by Google

bräunlich-roter Färbung und mit der Schauseite mit weißer undurchsichtiger Glasur versehen, die rissig ist und bei den beiden dickeren Proben an der abgerundeten Schmalseite auf die glatte Rückseite übergreift. Der Scherben ist körnig, nicht gefrittet und wassersaugend. Die Waren sollen nach Angabe des Fragestellers zum Belegen von Instrumententischen, Ständern usw. in Krankenhäusern, Kliniken usw. dienen. Die Kunststeinplatten sind indessen ein Erzeugnis von der Beschaffenheit wie aus Steingut bestehende Wandbekleidungsplatten und nach dem gleichen Verfahren dargestellt. Beteiligte Sachverständige haben denn auch die Verwendungsmöglichkeit derartiger Kunststeinplatten als Wandbekleidungsplatten bestätigt. Die Waren sind deshalb als Wandbekleidungsplatten aus glasiertem gemeinem Steingut zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Tonwaren" Ziffer 15 und Stichwort „Wandbekleidungsplatten" Ziffer 1.) Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 504. **Hollined (Wachsmusselin).** Zollsatz 50 Mk. für einen Doppelzentner.

Die Probe ist ein gelbliches, durchscheinendes feines Baumwollgewebe, das mit schichtenweise fein verteiltem Oelfirnis durchtränkt und von glattem Griff und Aussehen ist. Die Ware ist als Wachsmusselin zollpflichtig. (Amtliches Waren-Verzeichnis „Wachsmusselin".) Die Ware soll als Betteinlagen in Krankenhäusern Verwendung finden. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 355. **Harzleim.** Zollsatz 11 Mk. für einen Doppelzentner.

Die dunkelbraune Ware besteht in unregelmäßigen Stücken von harzartiger Beschaffenheit. Sie stellt nach der Angabe des Fragestellers Harzleim in fester Form dar und soll zum Leimen von Papier Verwendung finden. Die Einfuhr erfolgt in größeren Blöcken, die in Fässern verpackt sind. Nach der chemischen Untersuchung besteht die Ware aus Harz (Kolophonium), welches mit 27 Prozent kristallisierter Soda (entsprechend 10 Prozent wasserfreier Soda) zum Schmelzen erhitzt worden ist, bis das Kristallwasser der Soda ausgetrieben ist. Die Verseifung ist nach Ansicht des Chemikers keine vollständige. Die Ware ist hiernach als ein Resinat (Harzleim, Harzseife) anzusehen und als Harzleim zollpflichtig. (Amtliches Waren-Verzeichnis „Harzleim" und Stichwort „Seife" Ziffer 2b.) Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 691. **Künstlicher Marmor.** Zollsatz 15 Mk., vertragsmäßig 14 Mk. für einen Doppelzentner.

Die Ware stellt sich als künstlicher Marmor in Form von etwa 1 Zentimeter dicken Platten dar, die nach Angabe des Fragestellers durch hydraulisches Pressen aus einem Gemisch von Schlämmkreide, Erden und Farbstoffen hergestellt und zur Verwendung als Boden- und Wandbekleidungsplatten bestimmt sind. Die marmorartig, schwarz und weiß oder rot und weiß gefärbten Platten sind an der Unterseite wenig gemustert, im übrigen schlicht. Die Oberseite zeigt eine politurähnliche Glätte. Da sie weder gesägt (geschnitten) noch gespalten sind, sondern ihre Gestalt unmittelbar durch die Pressen erhalten haben, so sind sie nach der Tarifnummer 691 mit 15 Mk., vertragsmäßig 14 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Steine" Ziffer 1 d und Stichwort „Steinwaren" Ziffer 4 des Absatz 1 in Verbindung mit Ziffer 4 des Stichworts „Platten".) Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 714. **Zementschiefer (Zementasbestschieferplatten).** Zollsatz 24 Mk. für einen Doppelzentner.

Die als Zementschiefer bezeichneten Zementasbestschieferplatten enthalten nach der Angabe des Fragestellers 10 Prozent Asbest und 90 Prozent Zement. Die aus einem Gemisch von Asbestfasern und Zement hergestellten Platten sind sechseckig geformt, 3,2 bis 6,8 Millimeter stark, an vier Seiten 8,5 Zentimeter, an zwei Seiten 2,4 Zentimeter lang, teils hell- oder dunkelgrau, teils rötlich gefärbt. Die Asbestfasern sind in solcher Menge vorhanden, daß sie für die Verwendungszwecke von ausschlaggebender Bedeutung sind und die Eigenschaft der Platten als Asbestwaren bestimmen. Derartige Platten sind als geformte Asbestzementplatten zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Asbestzementplatten" und Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 1 Absatz 2.) Die Ware soll zur Bedachung von Gebäuden Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 639. **Zellophan.** Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner.

Die als Zellophan bezeichnete Ware, von der zwei Proben vorgelegt sind, besteht in durchscheinenden glänzenden Blättchen von schwach gelblich-weißer Farbe (Probe 1) und schwarzer Farbe (Probe 2). Sie soll wie Seidenpapier in Rollen von einer Breite bis zu 90 Zentimetern eingehen und zur Herstellung von künstlichen Blumen, sowie zu Verpackungszwecken für die Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden. Nach dem Urteil von Sachverständigen besteht die Ware aus reiner Zellulose und wird aus Viskoselösung in der Weise erzeugt, daß Holzzellulose in Natronlauge und Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung durch Koagulation zu Films verdichtet wird. Probe 2 ist außerdem gefärbt. Waren von dieser Beschaffenheit kennzeichnen sich als geschliffene oder polierte Blätter aus einem — seiner Herstellung und seinem Verwendungszweck nach — dem Zellhorn ähnlichen Stoff und sind deshalb nach der Tarifnummer 639 mit 100 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 2.) Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 640. **Künstliche Vogelschnäbel aus Zelluloid.** Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner.

Die Proben stellen künstliche Vogelschnäbel aus schwarz gefärbtem Zelluloid dar. Sie sind als Waren aus Zellhorn nach der Tarifnummer 640 zu verzollen. Als Nachbildungen höher belegter Waren kennzeichnen sie sich nicht. (Amtliches Waren-Verzeichnis „Zellhornwaren".) Die künstlichen Vogelschnäbel sollen bei der Herstellung von Putzfedern verwendet werden. Herstellungsland ist Frankreich.

Zollbehandlung von Zellhornplatten (Schildpattnachahmung) mit durchsichtiger [illegible] (Veredelung) [illegible] Tarifnummer 603.

Nach einer Mitteilung aus Handelskreisen gehen aus Italien Zellhornplatten (Schildpattnachahmungen) ein, bei denen die Schauseiten im Vergleich zum Amtlichen Waren-Verzeichnis, Anmerkung zu dem Stichwort „Zellhorn", durch eine besondere Bearbeitung (Veredelung) der Oberfläche undurchsichtig gemacht worden sind. Derartige Platten sind nach der Tarifnummer 603 mit 200 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Durch Eintauchen der Platten in heißes Wasser geht die Bearbeitung der Oberfläche vollständig zurück und die Schildpattplatten treten wieder hervor.

Tarifnummer 638. **[illegible] ([illegible]).** Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner.

Die als Korkleinen oder Korkfilz bezeichnete Ware besteht aus einer 2 Millimeter starken, aus Korkmehl hergestellten und auf der einen Seite mit Baumwollgewebe überklebten Platte (Streifen) und gelangt in Stücken von etwa 1 Meter Breite und unbestimmter Länge ein. Derartige Waren sind als Platten (Streifen) aus Kork in Verbindung mit Baumwollengewebe zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Kunstkorkwaren", Stichwort „Kork usw." Ziffer 11 und Allgemeine Anmerkung [illegible].) Die Ware soll zur Herstellung von Einlegesohlen Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Nach Aussehen und Verwendungszweck [illegible] der Kunstkork der Ware den [illegible] Charakter.

Koloniale Kautschuk-Kommission. In einer neubegründeten Kautschuk-Kommission führt das Kolonial-Wirtschaftliche Komitee einen Zusammenschluß der deutschen Kautschukpflanzungen, Importfirmen, Kautschukwarenfabriken, Techniker und Fachgelehrten zu gemeinsamer Arbeit auf dem Gebiet der entwicklungsfähigen Kolonialstoffe Kautschuk und Guttapercha herbei. Das Komitee betätigt sich auf diesem Gebiete bekanntlich bereits seit dem Jahre 1896, insbesondere durch seine Expeditionen nach Zentral- und Südamerika, Westafrika und Neu-Guinea, welche die Feststellung wilder Kautschukbestände und die Einführung der Kautschukplantagenkultur in Kamerun, sowie die Entdeckung und Gewinnung von Guttapercha in Neu-Guinea zur Folge hatten. Dem Verbrauch Deutschlands im Jahre 1909 von 150000000 M. steht eine Produktion von 11000000 M., darunter 1000000 M. Plantagenkautschuk, in unseren Kolonien gegenüber. Im Interesse eines rentablen Plantagenbaues ist der neuen Kommission zunächst die Aufgabe gestellt, mitzuarbeiten an der Schaffung von gleichartigen guten Marktprodukten, die sich auch gegenüber der zu erwartenden gewaltigen Mehrproduktion aus Ostasien, Ceylon usw. und einem etwaigen synthetischen Kautschuk auf dem Weltmarkt behaupten. Die Schaffung von Standard-Marken würde wesentlich dazu beitragen, die Kautschukproduktion in den deutschen Kolonien dauernd auf eine sichere Grundlage zu stellen. Die konstituierende Sitzung der Kommission am 30. März wird folgende Verhandlungsgegenstände umfassen: Die gegenwärtige Lage des Kautschuk-Weltmarktes, die Frage der Rentabilität der Manihot-Kautschukkultur in Deutsch-Ostafrika, Vorschläge zur Schaffung von Standard-Marken für deutsch-kolonialen Kautschuk, finanzielle Unterstützung der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien, Wettbewerb um die goldene Medaille des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees auf der Internationalen Kautschuk-Ausstellung London 1911, die Frage der Herstellung von synthetischem Kautschuk.

Barmen. Die J. P. Bemberg Aktiengesellschaft berichtet über das Jahr 1909–10: „Der Verlauf des vergangenen Geschäftsjahres unserer Gesellschaft entspricht der allgemeinen wirtschaftlichen Entwicklung, die nach dem schweren Niedergange des Jahres 1908 eine langsame Erholung erkennen läßt. In der von der Bewegung des Baumwollenmarktes abhängigen Textilindustrie ließ der hohe Preisstand des Rohstoffes einen flotten Geschäftsgang noch nicht aufkommen, und die ungenügende neue Ernte läßt neue Erschütterungen des Marktes befürchten. Daher sind die Aussichten für die Zukunft im Garngeschäft noch unklar, und im Webereigeschäft erscheinen sie nicht gerade günstig, weil die bisher erzielten Aufschläge gegenüber der großen Verteuerung des Garnes noch unzureichend sind. Unsere Abteilung Stückfärberei war infolge der Einführung des echten Seidenglanzes in der ersten Hälfte des Berichtsjahres mit Aufträgen derart überhäuft, daß Tag und Nacht gearbeitet und bauliche Erweiterungen des Betriebes vorgenommen werden mußten, während in der 2. Hälfte durch einen völligen Stillstand des Geschäftes in baumwollenen Futterstoffen ein starker Mangel an Aufträgen fühlbar wurde. Erst in der letzten Zeit macht sich eine Besserung bemerkbar. Das Endergebnis blieb trotz des wesentlich höheren Jahresumsatzes noch immer unbefriedigend, weil die Ausrüstungs- und Farblöhne den hohen Selbstkosten gegenüber ungenügend waren. Die Abteilung Maschinenfabrik hatte große und lohnende Aufträge, und die Aussichten für das laufende Jahr sind ebenfalls gut. Die Abteilung Türkischrotgarnfärberei in Oehde war durch den noch immer stockenden Geschäftsgang der Buntwebereien schwächer beschäftigt, und das Endergebnis blieb daher hinter dem des Vorjahres nicht unerheblich zurück. In der Abteilung Kunstseide in Oehde konnte die im Vorberichte erwähnte Vergrößerung der Anlage erst jetzt in Betrieb genommen

Digitized by Google

werden. Das Produkt hat sich in der Weberei — und zwar in der eigenen wie auch in anderen — weiter gut bewährt, und es steht daher zu erwarten, daß die nun eingeleitete größere Produktion sich lohnend gestalten wird. Die Abteilung Gummiwaren[illegible] Krefeld war noch besser als im Vorjahr beschäftigt und hat auch in bezug auf das Endergebnis die im Vorbericht ausgesprochenen Hoffnungen voll erfüllt. Die Halbseiden-Stückfärberei daselbst war auch den größeren Teil des Jahres hindurch genügend mit Aufträgen versehen. Die Abteilung Mech. Weberei Augsburg-Pfersee war gut beschäftigt und hat [illegible] mit Rücksicht auf die Konjunkturverhältnisse ziemlich befriedigende Erträge erzielt. In den Spezialartikeln wurde ein größerer Kundenkreis erworben. Leider konnte die Produktion infolge ungünstiger Arbeiterverhältnisse nicht erhöht werden. Die Gewebe aus „Ab[illegible]seide" — unserer Kunstseide — sind jetzt auf dem inländischen und ausländischen Markt eingeführt und erfreuen sich zunehmender Nachfrage. Das Patentkonto steht mit 1 M. zu Buch; die Zahl der in unserem Besitz befindlichen Patente und Gebrauchsmuster beträgt 53. Die Bilanz ergibt einen Bruttogewinn inkl. 5[illegible]79 M. Gewinnvortrag von 864740 M.; die Generalunkosten betragen 421827 Mark, so daß 443353 M. als Gewinn verbleiben, welche wir vorschlagen wie folgt zu verwenden: Abschreibungen 208127 M., Ueberweisung an Delkrederekonto 12000 M., Tantiemen und Gratifikationen 82000 M., 3 Prozent Dividende 112500 M., Extra-Abschreibungen auf Gebäude und Maschinen [illegible] M., so daß ein Vortrag auf neue Rechnung verbleibt von 14066 M."

Frankfurt. Der Abschluß der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. ergibt einen Verlust von 1454384 M., der sich durch den Vortrag von 88620 M. auf 1365[illegible] M. ermäßigt. Er soll aus den bestehenden Rücklagen von 2892[illegible] M. gedeckt werden, die sich dadurch auf 1028327 M. vermindern. Die Warenrechnung erbrachte [illegible] M. (3183564 M.), dagegen erforderten Brenn-, Beleuchtungs- und Betriebskraft 440684 M. (414882 M.), Gehälter und Löhne 1333268 M. ([illegible] M.), Ausbesserungen und Neuanschaffungen 99[illegible] M. ([illegible] M.), Gebühren und Prämien 154809 M. (196612 M.), Unkosten 313[illegible] M. ([illegible]30 M.) und Abschreibungen 348099 (14[illegible] M.). Im Vorjahr betrug der Reingewinn noch [illegible]981 M., woraus eine Dividende von 4 Proz. verteilt wurde. Der Bericht begründet das unerfreuliche Ergebnis in der Hauptsache mit den gedrückten Verkaufspreisen, denen stets hohe eigene Rohstoffpreise gegenüberstanden. Nach endgültiger Lösung der Qualitätsfrage mußten die früher hergestellten Waren billiger verkauft werden, wodurch der Betriebsverlust ebenfalls eine Erklärung findet. Auch mußten die aus der früheren, bei [illegible] teueren [illegible] stammenden Vorräte zu sehr niedrigen Preisen eingereiht werden. Im größten Werk zu Kelsterbach arbeitete die Gesellschaft zurzeit mit Vollbetrieb. Ueber das neue Geschäftsjahr sagt der Bericht, daß die guten Beschäftigungsaussichten zu der Erwartung berechtigen, daß sich das Geschäft wieder heben werde. Allerdings seien die Verkaufspreise zurzeit sehr gedrückt. Um dem sich mehrenden Wettbewerb besser begegnen zu können, ist der Vorstand durch den Aufsichtsrat um ein kaufmännisches Mitglied erweitert worden, indem Herr M. Long[illegible], einer der langjährigen Mitarbeiter, insbesondere den Verkehr mit der Kundschaft übernommen hat. Dagegen sieht sich der bisherige technische Direktor und Mitbegründer der Gesellschaft, Dr. Fr. Lehner, aus Gesundheitsrücksichten veranlaßt, seine Tätigkeit einzustellen. Er soll zur Wahl in den Aufsichtsrat vorgeschlagen werden.

Osterode a. H. Hier wurde begründet die Firma Nitrozellstoffwerk Osterode a. H. G. m. b. H. mit dem Sitze in Osterode a. H. Gegenstand des Unternehmens ist der Ankauf, Verkauf und die Verarbeitung von Zellulosematerial jeder Art sowie die Pachtung und der An- und Verkauf von Grundstücken zu gedachten Zwecken. Das Stammkapital beträgt 90100 Mk. Die Gesellschaft wird vertreten durch die Geschäftsführer Direktor Eugen [illegible] in Marienthal bei Osterode (Harz) und Dr. Hermann Sattler in Osterode (Harz). Der Gesellschaftsvertrag ist vom 3. Januar 191[illegible].

Ver. Hanfschlauch- und Gummiwaren-Fabriken zu Gotha, A.-G., Gotha. In der Aufsichtsratssitzung legte der Vorstand den Abschluß für 1910 vor, welcher nach Abstellung von 93511 M. für Abschreibungen (im Vorjahr 91024 M.) einen Reingewinn von M. 154118 (142668) aufweist. Es wurde beschlossen, der am 28. März a. c. stattfindenden Hauptversammlung nach Abstellung von M. 30000 zur Bildung einer Rücklage II die Verteilung einer Dividende von 15% (14%) vorzuschlagen. Ferner hat der Aufsichtsrat auf Antrag des Vorstandes beschlossen, der Hauptversammlung eine Ausdehnung des Unternehmens vorzuschlagen, da die vorhandenen Anlagen nicht mehr dem sich stets steigernden Absatz genügen können und die Ausdehnung der Fabrikation von Pneumatiks und Automobilreifen notwendig geworden ist. Es bietet sich die Gelegenheit, die Frankfurter Gummiwaren-Fabrik A.-G., Frankfurt-Niederrad, welche infolge des Zusammenbruchs der Niederdeutschen Bank ihren Betrieb hat einstellen müssen, zu günstigen Bedingungen anzukaufen, und wird der Hauptversammlung eine Erhöhung des Aktienkapitals zum Erwerb dieses Objekts und zur Bereitstellung der nötigen Mittel vorgeschlagen werden. Der Vorstand teilte noch mit, daß die Beschäftigung im laufenden Jahre bei gesteigertem Umsatze sehr flott ist.

Deutsche Zelluloidwaren-Industrie, G. m. b. H., mit dem Sitze in **Hannover.** Gegenstand des Unternehmens ist der Vertrieb von Zelluloidwaren aller Art im großen. Das Stammkapital beträgt 20000 M. Der Gesellschaftsvertrag ist am [illegible] Februar 1911 errichtet. Geschäftsführer ist der Kaufmann Ernst Schubert in Hannover.

Bremer Linoleumwerke Delmenhorst (Schlüsselmarke). Die Jahresrechnung für 1910 ergibt einen Betriebsgewinn von 1060921 M. (i. V. 366226), wobei die Fertigfabrikate durchschnittlich unter den Vorjahrspreisen inventarisiert sind. Die Verwaltung schlägt bei Abschreibungen von 3[illegible]889 M. (i. V. 236118) vor, aus dem Reingewinn von 608118 M. 100000 M. dem Reservefonds zu überweisen, 360000 M. (i. V. [illegible]) als [illegible] pCt. Dividende zu verteilen und 41331 M. vorzutragen. Die Aussichten für das neue Jahr werden als zufriedenstellend bezeichnet.

Kunstseidefabrik Silkin m. b. H. Aus Trautenau wird der „Reichenberger Zeitung" gemeldet: Die Kunstseidefabrik Silkin m. b. H. in Pelsdorf wird in den nächsten Wochen völlig den Betrieb einstellen. Jetzt werden allwöchentlich partienweise Arbeiter gekündigt, um sie nicht gänzlich brotlos zu machen. Die Schlosser und die Arbeiter, die in der sogenannten Kocherei beschäftigt waren, sind bereits entlassen worden. So lange das vorhandene Material noch reicht, wird weitergearbeitet werden, dann bleibt das Werk stehen. Damit kommt ein Betrieb zum Stillstande, dessen Ertragsfähigkeit einst sehr hoch für die Zukunft bewertet wurde. Denn man hörte geradezu märchenhafte Tantiemen-Prozente, welche andere Kunstseidefabriken zahlten. Im Jahre 1904 wurde die Silkin-Kunstseidefabrik, allgemein nur „Silkin" genannt, erbaut. Sie beschäftigte gegen 230 Arbeiter. Modern angelegt und — dem immerhin gefährlichen Charakter der [illegible] entsprechend — mit eigenen Sicherungen versehen, macht die Fabrik mit ihren Villen für Direktor und Beamte einen sehr vorteilhaften Eindruck. Aber es ging nicht, das wurde schon lange behauptet. Zuerst waren natürlich die Kinderkrankheiten zu überwinden. Das erzeugte Material war nicht verwendungsfähig und blieb nutzloser Abfall. Das änderte sich im Laufe der Zeit und nach kostspieligen Versuchen — und die Warenbeschaffung hatte sehr viele Schwierigkeiten gemacht — wurde das Erzeugnis besser und erlangte Marktwert. Der Direktor wechselte. Es kam der gegenwärtige Leiter Dr. K[illegible]. Nun konnte allmählich mit dem Markt hinausgehen, aber es hatte viel Geld gekostet. Kein Wunder, daß die ursprünglichen Gründer nicht mit blieben. Es waren dies W[illegible] der [illegible] Hans Etrich jun.-Trautenau, der verstorbene Prosper Piette-Marschendorf und Baron Jerie-Hohenelbe. Es traten Veränderungen ein. Schon vor einem Jahre standen die Dinge nicht gut; nun ist das Ende gekommen. Es ist plötzlich eine Baisse in dem Artikel eingetreten, die Preise sind furchtbar gefallen, wie man versichert, ohne die bescheidenste Möglichkeit eines Ertrages. Nun wird der Betrieb eingestellt. Man hofft, daß die Fabrik in eine Weberei umgewandelt werden wird und damit die Existenzmöglichkeit den Arbeitern, die im allgemeinen gut, zum Teil sehr gut bezahlt waren, erhalten bleibt.

Neue Zelluloidfabrik in England. Unter der Firma „The Angoulet Non-flammable Celluloid Company Limited" wurde in London E. C. ein Unternehmen gegründet, dessen Kapital [illegible]000 £ beträgt und das sich der Zelluloidfabrikation in allen ihren Zweigen widmen will. Nach dem Prospekt will die Firma insbesondere unentzündliches Zelluloid fabrizieren, wie insbesondere die folgenden Geschäftszweige betreiben: 1. die Zwecksfabrikation unentzündlichen und gewöhnlichen Zelluloids für Lieferung en gros an Zelluloidwarenfabrikanten, 2. die Fabrikation gewisser Zelluloidspezialitäten, 3. die Fabrikation von Kinofilms. Des weiteren heißt es im Prospekt: Zelluloid ist ein Material, das man in beliebige Formen bringen kann und das sich für unendlich viele Zwecke eignet, aber hat es bisher den großen Fehler, daß es zu leicht Feuer fängt. Das Spezialprodukt des neuen Unternehmens wird dagegen unentzündlich sein. Das Unternehmen hat ein neues Verfahren erworben, bei dem die gefährlichen Eigenschaften des Zelluloids beseitigt werden, und das dabei doch im Aussehen und in den sonstigen wertvollen Eigenschaften dasselbe bleibt wie bisher. Die neuen Produkte sind nicht etwa mit einer Schutzdecke versehen, sondern sie sind durch und durch sowie permanent feuersicher. Es werden aus dem Zelluloid dargestellt: Messergriffe, Kämme, Haarornamente, [illegible], Dosen, Billardbälle, Pianofortetasten, Toilettenartikel wie Spiegel, Bürstenschalen und Griffe, Spielwaren, wie insbesondere Puppen und Bälle, Fahrradteile, elektrische und photographische Artikel, Akkumulatorkasten und Entwicklungsapparate, Schreibwaren wie Federhalter, Karten und Kunstleder, Imitationen von Elfenbein, Schildpatt, Meerschaum und Korallen, ferner Wäscheartikel, wie Kragen und Manschetten, sowie endlich Kinofilms.

Das neue unentzündliche Zelluloid des Unternehmens wird der Zelluloidindustrie eine jetzt gar nicht übersehbare Menge neuer Artikel erschließen, die bisher wegen der Feuersgefahr noch nicht aus Zelluloid gefertigt werden konnten; er wird für die Industrie also ein ganz neues Feld eröffnen. Die Ausschaltung der Feuersgefahr ist natürlich ganz besonders für die Fabrikation von Kinofilms bedeutungsvoll. Der Betrieb befindet sich in der Nähe des Ortes Port Talbot in Südwales, das Verfahren ist geheimgehalten, aber auch zum Patent angemeldet worden. Beteiligt bei der Gründung sind u. a. Mr. [illegible], Elfenbein- und Zelluloidhändler in Sheffield, Mr. W. [illegible], ehemals Manager der [illegible] Celluloid Company in Massachusetts, Nordamerika, Mr. R. T. M[illegible], früher Manager der Cinematographic Film-making-Abteilung der Eastman Kodak Company, [illegible], als in England und Amerika bekannter Spezialist in das Präparieren (Lichtempfindlichmachen) kinematographischer Films und photographischer Platten. Diese alle Herren werden und die Leitung des neuen Betriebes übernehmen. Von den

Digitized by Google

bedeutenden Kapital werden zunächst drei Millionen Mark (150 000 £) zur Zeichnung aufgelegt. (Ztschft. für Drechsler.)

Ausdehnung der Herstellung von Kunstseiden in Rußland. Nachdem erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit in Tomaschow bei Lodz eine Kunstseiden-A.-G. gegründet worden war, hat sich neuerdings wieder mit einem Aktienkapital von 4 Mill. Frs. eine belgische Aktien-Gesellschaft gebildet, die in Burimowo (an der Kalischer Eisenbahn) eine Kunstseiden-Fabrik nach Chardonnet errichten wird.

Japan. Die japanische Kampfer-Industrie exportierte im Jahre 1909 an Kampfer 2410 Tonnen im Werte von 7 Mill. M., wovon Deutschland ungefähr $^2/_5$ aufnahm, hauptsächlich für Fabrikation von Zelluloid. Man will jetzt auch in Japan die Zelluloid-Industrie großziehen, nicht nur für den heimischen Bedarf (jährlich ca. 120 000 Kilo), sondern auch zur Ausfuhr nach China, Indien etc. Zwei große Fabriken wurden bereits errichtet, eine in Aboshi (bei Kobe) für eine tägliche Produktion von 1000 kg, eine zweite in Sakai (bei Osaka) für eine tägliche Produktion von 600 kg. — Infolge billigeren Rohmaterials und billigerer Arbeitslöhne kann die japanische Konkurrenz der deutschen Industrie recht gefährlich werden.

Ungarische Gummiwarenfabriks-A.-G. In der unter dem Vorsitz des Hofrates Gustav v. Emich abgehaltenen Generalversammlung wurde die Bilanz pro 31. Dezember 1910 vorgelegt. Im Sinne der Vorschläge der Direktion wurde beschlossen, dem Amortisationsfonds K. 130 384 zuzuweisen und aus dem sodann verbleibenden Reingewinn per K. 537 709 nach Abzug der statuten- und vertragsmäßigen Tantiemen zur Zahlung einer Dividende von 13½ Prozent = K. 27.— (gegen 12½ Prozent = K. 25.— im Vorjahre) K. 337 500 zu verwenden, K. 60.000 der neu kreierten Baarreserve zuzuführen und den Rest von K. 21 571 auf neue Rechnung vorzutragen. Die Direktion meldet ferner im Geschäftsberichte, daß im Sinne der Beschlüsse der außerordentlichen Generalversammlung vom 17. Oktober 1910 5000 Stück neue Aktien im Nominalwerte von K. 1,000.000 per 2. Januar d. J. zur Emission gelangten und daß für diese Aktien K. 2,000.000 erlöst worden sind. Aus dem Aufgeld per K. 1,000.000 gelangten K. 500.000 in den statutenmäßigen Reservefonds und K. 500.000 wurden zur Kreierung eines außerordentlichen Reservefonds verwendet. In Berücksichtigung dieser Zugänge beträgt per 2. Januar d. J. das Aktienkapital K. 3,000.000 und die verschiedenen offenen Reserven exklusive Amortisationsfonds K. 2 310.000. Bei den vorgenommenen Wahlen wurden mit Akklamation in die Direktion die Herren Hofrat Gustav v. Emich, Alexander Fleischl, Edgar Herbst, Arnold Mandl, Hugo Marcus, Bela Rechnitz und Ede Schwarz wieder- und Herr Kamillo Castiglioni neugewählt, in den Aufsichtsrat die Herren Moritz Gellért, Jonas Handler, Alois v. Kölber, Alexander Szepessi und als neues Mitglied Herr Dr. Gustav Beker berufen. Der Dividendenkupon pro 1910 gelangt vom 10. März ab in Budapest und bei dem Wiener Bankverein zur Einlösung.

Mitteilung der Niederländischen Auskunftstelle für den Kautschuk-Handel und die Kautschuk-Industrie. Bezüglich der Tatsache, daß viele Ausländer ihren Kautschuk von niederländischen Importeuren beziehen, ist es wünschenswert, auch im Auslande die Aufmerksamkeit auf einen Versuch zu lenken, welchen die von der niederländischen Regierung errichtete „Auskunftstelle für den Kautschukhandel und -Industrie" zwecks Untersuchung des Kautschuks zu machen gedenkt.

Die Bedeutung dieses Versuches ist in untenstehendem Rundschreiben, das allen dafür in Betracht kommenden niederländischen Kautschuk-Importeuren, Maklern und -Fabrikanten zugeschickt wurde, klargelegt.

Delft 1911

L. S.

Es wird Ihnen nicht unbekannt sein, daß die niederländische Regierung am 15. Mai 1910 in Delft eine Auskunftstelle gegründet hat für den Kautschukhandel und die Kautschukindustrie. Gleichzeitig bezweckt sie die Ausarbeitung der Analysierungsmethoden des Kautschuks in rohem und vulkanisiertem Zustande. Das Prüfungsamt soll zugleich dem Handel und der Industrie soviel wie möglich aufklärend dienen.

Obgleich die große praktische Erfahrung, welche die Importeure und Fabrikanten sich allmählich im Laufe der Jahre erworben haben, von größter Bedeutung ist, sind die meisten Sachverständigen und ist auch die Auskunftstelle der Meinung, daß die Basis, worauf jetzt der Handel in Rohgummi getrieben wird, eine sehr unvollkommene ist, denn die Qualitätsbestimmung des Rohgummis ist ganz und gar nicht in Uebereinstimmung mit den Fortschritten, welche die Wissenschaft während der letzten Jahre gemacht hat. Die heutige Qualitätsbestimmung geschieht nur dem Aeusseren nach und ist also eine rein empirische, mit allen Fehlern, welche derartigen empirischen Methoden eigen sind. Der Gehalt an Wasser, Harz, anorganischen und organischen Unreinlichkeiten ist mittelst empirischer Methoden nicht, oder nur sehr mangelhaft zu bestimmen, obgleich die Kenntnisnahme dieser Zahlen von größter Bedeutung ist für den Gummifabrikanten und in manchen Fällen ihm sogar unentbehrlich. Diese Zahlen sind nur mit Genauigkeit zu bestimmen mittelst der wissenschaftlichen Methoden der chemischen Analyse.

Nicht nur die Qualität des Rohgummis wird durch diese Zahlen allein bestimmt, auch die mechanischen Eigenschaften (z. B. seine Elastizität) sind für die Qualitätsbestimmung von größter Wichtigkeit. Es ist der Auskunftstelle angenehm mitteilen zu können, daß ihr innerhalb kurzer Zeit die erforderlichen Instrumente und Apparate zur Bestimmung dieser mechanischen Eigenschaften zur Verfügung stehen werden. Die Methoden zur Bestimmung dieser Eigenschaften sind jedoch nur sehr unvollkommen und eine übereinstimmende Ansicht der Sachverständigen herrscht auf diesem Gebiete noch nicht. Die Auskunftstelle beabsichtigt, der Ausarbeitung dieser Methoden ihre spezielle Aufmerksamkeit zu schenken. Obgleich von einer vollkommenen Qualitätsbestimmung jetzt noch nicht die Rede sein kann, so wäre es doch wünschenswert festzustellen, inwieweit beim Angebot des Rohgummis die Ergebnisse seiner chemischen Analyse im Interesse sein würden von denjenigen, die sich an dessen Handel beteiligen.

Um hierüber urteilen zu können, wird die Auskunftstelle mit Erlaubnis des Ministeriums für Ackerbau, Handel und Gewerbe während drei Monate (Februar, März und April dieses Jahres) den Versuch machen, alle ihr zugeschickten Gummi-, Guttapercha- und Balatamuster unentgeltlich zu analysieren und darüber eine Bescheinigung auszustellen.

Diese chemische Analyse wird die Bestimmung umfassen des Gehaltes an 1. Wasser, 2. Harz, 3. Anorganischen Verunreinigungen, 4. Organischen Verunreinigungen. Die Muster zur Größe von ½—1 K.G. müssen der Auskunftstelle Delft Oude dl franko zugeschickt werden. Sie müssen so viel wie möglich ein Durchschnittsmuster der Partie bilden und für diese Probenahme ist den Einsendern die größte Aufmerksamkeit zu empfehlen. Die Auskunftstelle kann keine Verantwortlichkeit übernehmen für die vom Einsender genommenen Proben. Ein Teil des Musters dient zur Analyse, ein zweiter Teil wird von der Auskunftstelle als Kontrollmuster behalten und ein dritter Teil wird dem Einsender mit den Ergebnissen der Analyse und von der Auskunftstelle beglaubigt zurückgeschickt. Dieser letzte Teil kann dann mit den Ergebnissen der Analyse beim Angebot zum Verkauf dem Käufer gezeigt werden. Wünscht der Einsender mehrere beglaubigte Muster einer und derselben Partie, so soll die Anzahl zugeschickter Muster im Verhältnis größer sein. Es wird gebeten, den geschickten Mustern eine vollständige Angabe von Namen, Herkunft usw. beizufügen, damit der Schein so vollständig wie möglich ausgefüllt werden kann. Da es eine bekannte Tatsache ist, daß Partien mit hohem Wassergehalt durch Wasserverlust allmählich an Gewicht abnehmen, was besonders mit dem Muster der Fall sein wird, so ist es erwünscht, auch das Datum der Musternahme mitzuteilen, wo und seit wann die Partie aufgehoben ist und wie sie verpackt ist (in Kisten, Ballen usw.). Dadurch wird der Käufer einige Angaben erhalten, um beurteilen zu können, inwieweit der Feuchtigkeitsgehalt des Musters übereinstimmt mit dem der Partie.

Um den Einsendern die Befolgung dieser Bitte zu erleichtern, wird die Auskunftstelle ihnen, auf Anfrage Formulare zuschicken, welche nur ausgefüllt werden sollen.

Nach Ablauf der drei Monate wird festzustellen sein, ob es wünschenswert ist dem Minister vorzuschlagen, diesen Termin zu verlängern oder ob sofort ein endgültiges Abkommen getroffen werden soll, wobei man die Auskunftstelle mit der Analyse der Kautschukmuster beauftragen kann.

Die Auskunftstelle hofft, daß alle Interessenten der Gummibranche, Importeure sowohl wie Fabrikanten diese Probeversuche unterstützen werden und bittet sie, nach Ablauf der Untersuchung, ihr ihre Meinung, Erfahrungen und eventuellen Wünsche mitzuteilen, damit beim Zustandekommen eines endgültigen Abkommens dieselben in Betracht gezogen werden können.

Prof. Dr. G. van Iterson
beauftragt mit der Einrichtung und Leitung
der Auskunftstelle.

Bescheinigung,
ausgestellt von der Auskunftstelle für den Kautschukhandel und die Kautschukindustrie.

Name des Musters

Herkunft

Zur Analysierung angeboten von

Datum der Musternahme

Datum der Einsendung

Wo und seit wann lagert die Partie?

Art der Verpackung der Partie

Musternummer gegeben von der Auskunftstelle.

Gehalt an Wasser

Gehalt an Harz (1)

Anorganische Verunreinigungen (1), (2)

Organische Verunreinigungen (1), (3)

Bemerkungen

Delft den 19

Der Ingenieur der Auskunftstelle f. d. Kautschukhandel
und die Kautschukindustrie.

(1). Festgestellt nach dem feuchten Muster.
(2). Festgestellt durch Oxydation.
(3). Berechnet nach dem Gehalt an Stoffen, welche in Xylol unlöslich sind abzüglich der Gehalts an anorganischen Verunreinigungen.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Dipl.-Ing. Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Herzfeld (Köln), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Eberswalde), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Diplomingenieur Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. April 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal [illegible] Deutschland u. Österr.-Ung. M 16.–, Ausland M 18.– [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | I. Jahrgang Nr. 8

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Verfahren zur Herstellung künstlicher Korkmassen

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall, Halensee

Bei der umfangreichen Verwendung, die der Kork in den verschiedensten Zweigen der Industrie und Technik gefunden hat, kann es nicht wundernehmen, daß mit dem Steigen der Preise für diesen natürlichen, seiner großen Leichtigkeit wegen geschätzten Naturprodukt sich die interessierten Kreise bemüht haben, auf künstlichem Wege Korkmassen herzustellen, welche alle die wertvollen Eigenschaften des Naturkorkes besitzen, aber industriell wohlfeiler sind als dieser. Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wie zahlreich die Vorschläge zur Herstellung künstlicher Korkmassen sind.

Alle diese Verfahren benutzen als Grundstoff gekörnte oder pulverisierte Korkabfälle und ferner Zellulose in der verschiedensten Form — (Holz als solches, Pflanzenfasern, Stroh, Papier usw.) — die durch die verschiedenartigsten Bindemittel und unter Anwendung von Druck zu einer einheitlichen, homogenen Masse von gewünschter Form verbunden werden.

Betrachten wir zunächst diejenigen Verfahren, welche als Grundstoff Korkabfälle verschiedener Herkunft verwenden.

Gemäß D. R.-P. 23 765 Kl. 38 werden 6,3 kg gepulverter Kork in einer Korngröße von 2–4 mm mit kochend heißem Kleister durchknetet, der aus 1 kg Stärkemehl und 15 kg kochendem Wasser bereitet ist, und die so erhaltene plastische Masse in Pressen oder dgl. geformt und sogleich bei 100° C in Trockenräumen langsam getrocknet. Um derartigen Korkmassen eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zu geben, mischt man der Masse vor dem Formen einen kleinen Zusatz von Leinöl und Teer bei. Das spez. Gewicht derartiger Massen ist geringer als dasjenige natürlichen Korkes.

Ebenfalls Korkmehl als Ausgangsmaterial für Kunstkorkmassen benutzt das D. R.-Patent 43 214 Kl. 38. Feines Korkmehl wird zu gleichen Teilen mit einem Gemenge von trockenem Quark und gelöschtem Kalk innig gemischt. Das Gemisch wird hierauf mit Wasser zu einem Brei angerührt und, da die Massen vornehmlich zur Herstellung von Kofferwänden benutzt werden, soll mehrere Millimeter hoch zwischen grobfaserige Gewebeflächen gebracht und mit diesen durch Preßwalzen zu laufen. Die Platten (Sohlenplatten) sollen sich durch bedeutende Festigkeit und Härte sowie durch ihre Leichtigkeit auszeichnen, ohne dabei spröde zu sein (vgl. auch britische Patentschrift 19 459 v. J. 1897). Um der Masse eine besondere Festigkeit zu geben, wird sie gemäß britischer Patentschrift 113 v. J. 1906 einem beträchtlichen Druck unterworfen und darauf auf 100–200° C erhitzt.

Weiter ist vorgeschlagen worden, als Bindemittel für den zerkleinerten Kork Schießbaumwolle zu benutzen, die in Alkohol oder Äther gelöst ist und der zum Geschmeidigmachen der Masse ein fettes, trocknendes oder nicht trocknendes Öl (3 Proz. Rizinusöl) beigemischt wird (D. R.-P. 64 240 Kl. 39, französ. Patentschrift 466 [illegible], österr. Patentschrift 49 379, schweiz. Patentschrift 37 [illegible]).

Auch hat man künstlichen Flaschenkorken aus Korkpulver in der Weise hergestellt, daß man dieses mit Nitrozellulose zu einer homogenen Masse vermischt und mit einem festen Mineralölprodukt, z. B. Paraffin oder Vaselin tränkt, nachdem man zuvor die Masse gepreßt, getrocknet und nach dem Trocknen mit einer Lösung von Nitrozellulose und Azeton unter Druck behandelt hat (vgl. amerikanische Patentschrift 659 504).

Für Flaschenverschlüsse ist eine derartige Korkmasse aber wegen des Ölgehaltes ungeeignet. Auch Kasein, das mittels Alkalien oder Säuren unlöslich gemacht wird, ist als Bindemittel benutzt worden. Da dieses Mittel aber nicht geschmacklos ist und ferner in den Poren des Korkes Anteile von Säuren oder Alkalien zurückbleiben, so kann eine derartige Korkmasse für manche Zwecke gleichfalls nicht verwendet werden. Diese Nachteile beseitigt das Verfahren nach D. R.-P. 185 714 Kl. 38 (britische Patentschrift 11 632 v. J. 1906, amerikanische Patentschrift 846 251). Danach wird dem gereinigten und gebleichten schrotförmigen Kork eine Eiweißlösung zugemischt, die Masse in Formen gebracht und unter Druck zusammengepreßt. Die Formen werden bei etwa 100° C einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, indem man sie in kochendes Wasser bringt oder der Einwirkung von Dampf aussetzt, wodurch das Eiweiß koaguliert. Infolge der Benutzung von feuchter Wärme als Gerinnungsmittel ist die Korkmasse geschmeidig und federnd und da das Bindemittel — (Eiweiß) — nach der Koagulation geruch- und geschmacklos und unlös-

Google

lich ist, kann die so gewonnene Kunstkorkmasse für alle die Zwecke verwendet werden, für welche natürlicher Kork Anwendung findet.

Die im natürlichen Korke enthaltenen harzartigen Verbindungen benutzt D. R. P. 70 159 Kl. 39 (vgl. auch schweizerische Patentschrift 45 985) als Bindemittel, indem die Korkabfälle in Formen unter Erhitzung auf 250—500° zusammengepreßt werden, wobei die einzelnen Korkstückchen durch die ausgepreßte Harzmasse vereinigt werden.

Ferner hat man auch schon Viskose für sich oder im Gemenge mit fetten, ätherischen oder mineralischen Oelen zur Vereinigung von Korkschrot verwendet. Da aber Reste der bei der Viskoseherstellung sich bildenden Schwefelalkalien in den Poren des Korkes zurückgehalten werden und diesem einen eigenartigen Geruch und den damit in Berührung gebrachten Flüssigkeiten einen ungünstigen Geschmack verleihen, so sind derartige Korkmassen insbesondere als Flaschenverschlüsse ungeeignet. Mengt man aber z. B. einer aus 100 Teilen Korkschrot, 100 Teilen 4prozentiger Viskose, 6 Teilen Mineralöl und 15 Teilen Glyzerin bestehenden Masse Schwermetalloxyde z. B. 6 Teile Zinkoxyd innig bei und überläßt diese Masse, der zweckmäßig scharfe Säuren beigegeben werden können, zunächst 1—2 Tage bei Zimmertemperatur nach dem Einpressen in Formen sich selbst, um sie hierauf noch unter allmählicher Temperatursteigerung vollends zu trocknen, so erhält man einen Kunstkork, der völlig wasser-alkoholbeständig ist und dessen Korksäure und Schwefelverbindungen durch Bindung an das Schwermetall unschädlich gemacht sind (D. R. P. 203 971 Kl. 39b, amerikanische Patentschrift 925 104).

Um den aus Korkabfällen und Schießbaumwolle hergestellten Kunstkorkmassen — (Suberit genannt) — eine größere Bruchfestigkeit zu verleihen, mischt man ihnen bei der Herstellung 3—5 % Fasern oder Haare bei und zur event. Erhöhung der Feuersicherheit geringe Mengen Asbest, Kieselgur oder aber Ammonsulfat, Wasserglas. Sämtliche derartige Zusätze sollen aber, um die guten Eigenschaften des Suberits nicht zu vermindern, nicht mehr als 10 % vom Gewicht des verwendeten Korkmehles betragen (D. R. P. 80 437 Kl. 39).

Ein mit einer Seifenlösung versetzter Stärkebrei dient gemäß amerikanischer Patentschrift 746 553 als Bindemittel für pulverisierten Kork. Die sorgfältig gemischte Masse, der durch Zusatz von Asbestfasern oder Schlackenwolle zum Korkpulver vor der Beimischung des Bindemittels eine größere Festigkeit gegeben werden kann, wird darauf in Formen gepreßt.

Bei der Benutzung von Öl oder dgl. als Bindemittel für Korkpulver zeigt sich der Uebelstand, daß das erhaltene Kunstprodukt einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes erhitzt man derartige mit einem wasserdichten Anstrich versehene Stücke auf 250—500° F., um ein Zusammenbacken der einzelnen Stücke nach dem Trocknen zu verhüten, bestreicht man sie zweckmäßig mit Paraffin.

Aus einem Gemisch von Korkpulver, Kalziumchlorid, Natriumkarbonat, Leim und Wasser soll auch der amerikanischen Patentschrift 750 548 eine Kunstkorkmasse gewonnen werden (vgl. auch britische Patentschrift 307 v. J. 1904.)

Eine mit Schwefel versetzte Gummilösung dient nach amerikanischer Patentschrift 774 645 als Bindemittel für Korkpulver oder dgl. Die Masse wird nach Entfernung des überschüssigen Lösemittels geformt und gepreßt und schließlich in üblicher Weise vulkanisiert.

Gemäß amerikanischer Patentschrift 779 27[illegible] wird eine Kunstkorkmasse aus gemahlenem Kork hergestellt, indem dieser bei 120° C. 3 Stunden lang einem geeigneten Druck ausgesetzt wird, wodurch die einzelnen Partikel sich zu einem Block vereinigen. Dieser Block wird in dünnere Platten zerschnitten, die bei etwa 65° C mit einer Mischung von Benzin, Terpentin oder Schwefelkohlenstoff, Glyzerin, Paragummi und Salzsäure zur Abtrennung der bröckligen Teile behandelt werden, um die Masse wasserbeständig zu machen. Die einzelnen Platten werden dann je nach dem Verwendungszweck in beliebiger Anzahl durch ein aus Kautschuk, Petroläther und Aceton bestehendes Bindemittel zu Stücken beliebiger Dicke verbunden.

In ganz ähnlicher Weise wird nach der amerikanischen Patentschrift 824 675 verfahren, nur wird das mittels einer Gummilösung verbundene Plattenstück noch einer Vulkanisation unterworfen (vgl. auch britische Patentschrift 21 101 v. J. 1904).

Gut zerkleinerter Kork wird in einem Bade mit einer dünnen Schicht eines Bindemittels, das aus Leim, Glyzerin, Melasse besteht, überzogen und darauf erhitzt und unter Druck in die gewünschte Form gebracht (amerikanische Patentschrift 913 572).

Albuminoide oder Blut werden nach der britischen Patentschrift 21 514 v. J. 1892 als Bindemittel für Korkpulver verwendet. Das Produkt wird in üblicher Weise durch Preßdruck geformt.

Eine für Bauzwecke dienende schlecht Wärme leitende Kunstkorkmasse wird nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 5108 v. J. 1900 erhalten, indem man zerkleinerten Kork mit pulverisiertem Pech innig mischt, sodaß letzteres als feiner Staub die Korkstückchen umkleidet, die Masse mit einer heißen Paste von Ton versetzt, hydraulischem Preßdruck aussetzt und trocknet. Auf wesentlich gleicher Grundlage beruht das Verfahren gemäß britischer Patentschrift 20 044 v. J. 1900.

Lediglich tierischen oder Pflanzenleim, Hitze und mechanischen Druck will das Verfahren nach britischer Patentschrift 248 A v. J. 1905 zur Vereinigung der Korkstückchen zu einer kompakten einheitlichen Masse benutzen.

Eine elastische Korkmasse, die sich für die Bereitung von Rädern aller Art, sowie für die Schuhfabrikation sehr gut eignet, wird gemäß D. R. P. 205 223 (vgl. auch österreichische Patentschrift 41 106) erhalten, indem man Korkpulver mit Zelluloid und Rohkautschuk bei Gegenwart eines Lösungsmittels für diese beiden Stoffe innig vermischt.

Um die Herstellung eines wasserbeständigen, Wärme und Elektrizität schlecht leitenden, dabei biegsamen und nicht leichten Materials handelt es sich bei dem nach amerikanischer Patentschrift 597 883 (vgl. auch britische Patentschrift 1587 v. J. 1896) hergestellten Kunstkork. Granulierter oder pulverisierter Kork wird mit einer Lösung von 60 Teilen Gelatine, 8 Teilen Glyzerin, 18 Teilen Tannin und 14 Teilen Kaliumbichromat behandelt, darnach wird Kalziumkarbonat und Harz im trockenen Zustand zugesetzt und die Masse unter Druck erhitzt. An Stelle dessen kann man die Korkstückchen auch mit einer Boraxlösung behandeln und trocknen, sodann das trockene Produkt mit einer Lösung von Leim, Glyzerin, Kristallzucker, Ammoniak und Schwefelblumen innig vermischen. Die Masse wird darauf getrocknet, pulverisiert und in Formen gepreßt.

Doch nicht nur Korkabfälle, sondern auch andere cellulosehaltige Stoffe hat man für die Kunstkorkfabrikation verwendet. So hat man gemäß D. R. P. 40 [illegible] Kl. 38 durch innige Vermengung des gepulverten Markes von Stengeln des Mais und ähnlichen Pflanzen mit heißem Kleister und nachherige direkte Trocknung der in Formen gebrachten Gemische bei etwa 100—110° C eine korkähnliche Masse erhalten, die sich durch sehr geringes spezifisches Gewicht und sehr geringe Wärmeleitungsfähigkeit auszeichnet. An Stelle des Kleisters können auch andere Klebstoffe benutzt werden und mit

Digitized by Google

die Masse feuersicher zu machen, wird der Masse Wasserglas mit oder ohne Beimischung von wolframsaurem Kali zugesetzt (D. R.-P. 43 906 Kl. 38).

Holzbrei dient gemäß amerikanischer Patentschrift 720 582 als Ausgangsmaterial für die Kunstkorkfabrikation. In feuchter Wärme wird er mit einer Lösung von Gelatine, Glyzerin und Wasser sorgfältig durchweicht und darauf mit einer Formaldehydlösung versetzt, um das Produkt durch Koagulation für Flüssigkeiten unlöslich zu machen. Darauf wird die Masse in Formen unter Druck gepreßt.

Nach der britischen Patentschrift 23 047 v. J. 1898 wird Holz mit einem Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chloraten, Permanganaten, Ozon) behandelt und darauf mit einem luft- und wasserdicht machenden Mittel (Kolophonium, Stearin, Paraffin usw.) imprägniert.

Gemäß D. R.-P. 77 832 Kl. 39 werden zermahlene Holzfasern unter der Einwirkung von Dampf zu einer breiartigen Masse geknetet und sodann mittels Preßformen in die gewünschte Form gebracht und getrocknet. Um die Masse wasser- und säurebeständig zu machen, wird sie mit Paraffin und Guttaperchalösung getränkt und zur Erhöhung ihrer Elastizität etwa 20—30 Stunden bei 65—150° C. einem Backprozeß unterworfen. Die Masse ist besonders zum Verschluß von Gefäßen aller Art geeignet.

Aus zerkleinerter amorpher Zellulose, faseriger Zellulose und in Alkohol oder Aether gelöster Schießbaumwolle, an deren Stelle auch Viskose als Bindemittel treten kann, wird Kunstkork nach der französischen Patentschrift 364 041 in der Weise hergestellt, daß das Gemisch dieser drei Stoffe zunächst unter Druck vereinigt und darnach der Einwirkung der Luftleere ausgesetzt wird. Um die Masse gegen Wasser u. dgl. widerstandsfähig zu machen, wird sie mit einer alkalischen Lösung eines Metalloxydes behandelt; das Alkali wird hernach mittels einer Säure ausgewaschen, worauf der Kunstkork getrocknet wird.

Nach der amerikanischen Patentschrift 663 234 wird durch Oxydation der Zellulose eine künstliche Korkmasse gewonnen. Als Ausgangsmaterial dient hartes oder weiches Holz, das in einem Kessel mit Kaliumchlorat und Salz- oder Salpetersäure solange gekocht wird, bis das chlorsaure Kali zersetzt ist; die Säurelösung im Kessel wird darnach durch heißes Wasser ersetzt, und letzteres so oft erneuert, bis alle Chemikalien entfernt sind. Darauf wird das von allen fremden Stoffen befreite Produkt sorgfältig getrocknet und durch Kochen mit einer Lösung von Stearin, Paraffin, Wachs, Gummi, Oel od. dgl. undurchlässig gemacht.

Holzstücke in ungefährer Form und Größe der herzustellenden Kunstflaschenkorken werden in einem Kessel gekocht, bis die flüssigen und Extraktivbestandteile entfernt sind und getrocknet. Darnach werden die Holzstücke in einem luftdichten, mit geschmolzenem Paraffin u. dgl. gefüllten Gefäß der Einwirkung des Vakuums ausgesetzt, um die Luft zu entfernen und das Holz mit dem Paraffin zu durchtränken; hierauf wird, um die Masse vollständig wasserundurchlässig zu machen, irgend eine geeignete Schmelze oder kondensierte Luft in das Arbeitsgefäß gepreßt (vgl. amerikanische Patentschrift 721 958).

Schließlich ist auch vorgeschlagen worden (D. R.-P. 167 780 Kl. 39 b), durch Einwirkung von Azetylen auf Kupfer, Nickel oder deren Oxyde in der Wärme und unter Druck ein Korkersatzmittel herzustellen, das die Elastizität natürlichen Korkes besitzt, dabei die Hälfte von dessen spezifischem Gewicht hat, von Wasser nicht benetzt wird und porenfrei ist; es wirkt schalldämpfend und wärmeisolierend. Die Brennbarkeit des Produktes soll sich durch Erhitzen im Luftstrom wesentlich herabmindern lassen.

Ueber die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen.

Von Dr. Sedlaczek.

Wie zahlreiche andere Beobachtungen auf chemischem Gebiet, die sich späterhin als technisch von der höchsten Bedeutung erwiesen, verdankt auch die Feststellung Schweizers über die Löslichkeit von Zellulose in Kupferoxydammoniak fraglos einem glücklichen Zufall ihre Entstehung. Aber während z. B. die Merzerisation, die gleichfalls eine Zufallserfindung gewesen ist, in der Folge sofort in die Technik Eingang fand, hat es verhältnismäßig lange gedauert, ehe das Verfahren von Schweizer, das zunächst vornehmlich nur als Appreturverfahren von größerem technischen Interesse war, auch für andere Zwecke der Technik nutzbar gemacht wurde. Von wesentlichster Bedeutung für den weiteren Ausbau dieses Verfahrens ist die Entwickelung der Industrie zur Herstellung der künstlichen Seide geworden und auf diesen Umstand ist es wohl zurückzuführen, wenn die Bestrebungen zur Auffindung neuer Methoden, welche die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen zum Gegenstand hatten, zum größten Teil erst nach dem Erscheinen des Franz. Patents 203 741 (vom 9. 5. 1890) von Despaissis, das die Herstellung von Kunstseide von Kupferoxydammoniaklösungen zum Gegenstand hatte, einsetzten.

Im folgenden sollen die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen und ihre Eigenschaften besprochen werden.

Schweizer[1]) hatte bereits im Jahre 1857 gelegentlich der Herstellung von unterschwefligsaurem Kupferoxydammoniak festgestellt, daß das als Nebenprodukt entstehende Kupferoxydammoniak die Eigenschaft besitzt, Baumwolle zu lösen, die sich aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure als voluminöser weißer Niederschlag fällen läßt, der nach dem Trocknen das Aussehen von Tonerde besitzt, in allen anderen anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und an der Luft unter Hinterlassung von Aschenspuren verbrennt. Gleichzeitig fand Schweizer, daß die Lösung auch Leinwand, Seide und Wolle löste. Er stellte gleichzeitig fest, daß diese bemerkenswerte lösende Eigenschaft nicht lediglich der in der vorerwähnten Weise gewonnenen Kupferoxydammoniaklösung, sondern auch der Lösung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak zukommt.

Die Feststellungen von Schweizer wurden im Jahre 1867 von Shey[1]) nachgeprüft, der im wesentlichen zu den gleichen Resultaten gelangte und außerdem feststellte, daß sich die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak auch durch Kochen bezw. durch Einwirkung der Luft unter Abscheidung der Zellulose in der bekannten flockig gelatinösen Form zersetzt. Weiterhin fand Shey, daß die Zellulose sich am leichtesten in Kupferoxydammoniak und zwar zu einer syrupösen Masse löst, wenn sie sich in der Form von Filtrierpapier befindet. Er schrieb diese leichte Lös

---

[1]) J. f. pr. Ch. 1857, S. 109.

[1]) Jahrb. d. chem. Technologie 1867, S. 111.

Digitized by Google

lichkeit dem Umstande zu, daß das Papier bei seiner Herstellung verschiedene Behandlungsmethoden zu erleiden hat, die vermutlich seine Lösungsfähigkeit erhöhten.

Von **Böttcher** wurde einige Jahre später[2] ein Verfahren zur Herstellung des **Schweitzerschen Reagens** angegeben, das in folgender Weise ausgeführt werden sollte: Man nimmt eine 2 Fuß lange und 1—2 Zoll weite, oben offene Glasröhre, die unten zu einem dünnen Glasrohr ausgezogen ist und an ihrem unteren Ende durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen ist. Man füllt das Innere der Röhre mit dünn ausgewalztem Kupferblech und starkem Ammoniak; nach kurzer Einwirkung läßt man das Ammoniak durch den Gummischlauch ablaufen und gießt es wieder auf das Kupferblech zurück. Nach kurzer Zeit erhält man auf diese Weise eine tief dunkelblau gefärbte Lösung. — Zu einer gleichen Lösung soll man gelangen[3], wenn man aus einer Lösung von Kupfersulfat, die mit Salmiak versetzt ist, durch Zusatz von Natronlauge Kupferhydroxyd fällt, das man zunächst dekantiert, dann auf dem Filter auswäscht und schließlich unter Wasser aufbewahrt. Dieser Niederschlag wird dann in überschüssigem Ammoniak gelöst.

Ueber die **Eigenschaften des Schweitzerschen Reagens** handelt eine Abhandlung von **Bendhammer**,[4] der festgestellt hat, daß das Kupferoxydammoniak in verdünnter Lösung etwa die gleichen Wirkungen entfaltet wie Wasserstoffsuperoxyd. Man kann z. B. mit Lösungen dieses Reagenses, die zu schwach sind, um Zellulose zu lösen, aus dieser **Oxyzellulose** herstellen. Die oxydative Kraft einer solchen Lösung zeigt sich auch vornehmlich gegenüber Indigofärbungen, die in der Kälte innerhalb von 24 Stunden, bei 60° C in einigen Minuten zum Verschwinden gebracht werden. Vorbehandlung der Fasern mit Natronlauge erhöht die Wirkungen dieses Reagens. Behandelt man Kupferspäne bei Gegenwart von Ammoniak mit Luft, so erhält man salpetrige Säure und Kupferoxyd; die blaue Lösung von Kupferoxydammoniak wird durch metallisches Kupfer vollkommen entfärbt; aus dieser farblosen Lösung fällt Schwefelsäure metallisches Kupfer unter Bildung von Kupfersulfat. Demnach ist in der farblosen Lösung das Kupfer als Cuprooxyd enthalten.

Eine dem vorerwähnten **Böttcherschen** Verfahren ähnliche Methode zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen wurde von **Croß** und **Bevan**[5] im Jahre 1895 beschrieben. Nach ihren Angaben soll man in einem Glaszylinder überschüssige Kupferspäne mit starkem Ammoniak übergießen und eine Menge Luft durchsaugen, die pro Stunde etwa dem vierfachen Volumen der Flüssigkeit entspricht. Nach etwa 6 Stunden ist der höchste Kupfergehalt erreicht.

Gemäß einer Angabe von **Wright**[6] hat man bereits im Jahre 1883 derart gearbeitet, daß man in Türmen, die mit Kupferspänen beschickt waren, einen Strom von gasförmigem Ammoniak und Luft herabrieselndem Wasser entgegentreten ließ. Zur Vermeidung von Ueberhitzungen waren geeignete Kühlvorrichtungen angebracht. Den vorerwähnten Verfahren haftet der Uebelstand an, daß sie nur verhältnismäßig kupferarme Lösungen erzielen lassen. Man kann den Kupfergehalt der Lösungen etwa auf das Doppelte steigern, wenn man in folgender Weise arbeitet[7]. Man verwendet wie **Croß** und **Bevan** einen Zylinder, benutzt indessen etwa 10 Stunden lang von unten eintretende Preßluft und arbeitet bei Temperaturen von 0—5° C. Die so erhaltenen Lösungen sind nur in der Kälte haltbar. Ueber 5° C. scheiden sie etwa soviel Kupferhydroxyd ab, daß der restierende Kupfergehalt etwa nur 2—2,5 Prozent beträgt. Die unzersetzten Lösungen sollen vornehmlich zur Herstellung von Glanzstoffäden benützt werden.

Die leichte Zersetzlichkeit, welche die zuletzt erwähnten Produkte aufweisen, sucht **Lecoeur** in folgender Weise zu umgehen[8]. Er fand, daß die konzentrierte, indessen leicht zersetzliche Lösung zwar wenig fremde Salze als Nebenprodukte enthielt, indessen im wesentlichen aus einer kristallisierbaren, für die Lösung der Zellulose wertlosen und einer **kolloidalen** Kupferammoniakverbindung bestand, die ausschließlich für die Herstellung von Zelluloselösungen in Betracht kommt. Diese beiden Verbindungen wurden mit Hilfe der Dialyse voneinander getrennt, und schließlich auf diesem Wege ein kolloidales Kupferoxydammoniak erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzlich ist und überdies gleichfalls beständige gleichmäßige Zelluloselösungen liefert.

Lecoeur hat das zuletzt erwähnte Verfahren noch unter Berücksichtigung verschiedener Gesichtspunkte und nach verschiedenen Richtungen verbessert[9]. Wie festgestellt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer neben dem gewünschten Kupferoxydammoniak Ammoniumnitrit und Kupfernitrit, von denen die beiden letzten Salze nur störend wirken. Man kann nun aus Kupfer hochprozentige und nitritfreie Lösungen erhalten, wenn man vom Beginn der Reaktion soviel Natronlauge zusetzt, wie zur vollständigen Bindung der sich kontinuierlich entwickelnden salpetrigen Säure erforderlich erscheint. Die entstehende salpetrige Säure verbindet sich dann mit dem Natrium, so daß hierbei neben der zu erwartenden Verbindung nur Natriumnitrit entsteht. Das gebildete Natriumnitrit bildet bei Gegenwart von Ammoniak und Kupfer in der Kälte Stickstoff, Kupferoxyd, Natronlauge und Wasser. Man sieht, daß nach diesem Verfahren in dem Endprodukt als Verunreinigung im wesentlichen die zugesetzte Natronlauge bleibt. Von diesen und anderen Nebenprodukten trennt man das kolloidale Kupferoxydammoniak mit Hilfe der Dialyse.

Die **Société anonyme la Soie** in Belgien hat sich ein Verfahren bezw. einen Apparat schützen lassen,[10] der die Herstellung des Schweitzerschen Reagens insofern sehr ökonomisch gestalten soll, als man auch mit verdünnten Ammoniaklösungen arbeiten kann. Man läßt in die Reaktionskolonnen Druckluft eintreten, die mit Ammoniakgas gesättigt ist, und verwendet zur Sättigung der Druckluft das Gas, was aus den Reaktionskolonnen entweicht. Dieses Gas wird kondensiert und das sich hierbei niederschlagende Wasser mit Hilfe von Druckluft entfernt. Man kann also, was wirtschaftlich von der größten Bedeutung ist, an Stelle des konzentrierten Ammoniaks auch verdünntes verwenden. Die Einführung der mit Ammoniakgas gesättigten Luft geschieht mit Hilfe eines Injektors, der zu gleicher Zeit die Reaktionsflüssigkeit aus den Kolonnen ansaugt und hierdurch für äußerst innige Mischungen zwischen den einzelnen die Reaktion vermittelnden Komponenten sorgt. Durch diese innige Mischung der Reaktion wird auch die Oxydation des metallischen Kupfers sehr begünstigt.

Eine weitere Abänderung der bisher bekannten

---

[2] Neues Repert. f. Pharmacie 23, S. 732.
[3] Ztschr. f. analyt. Chemie 1875, S. 196.
[4] Chem. Ztg. Repert. 1891, Nr. 15.
[5] Cellulose, London 1895; Longmans Green & Co.
[6] Brit. Pat. 737/1883.
[7] Patent 118 984.
[8] Patent 185 294.
[9] Franz. Pat. 374 277.
[10] Franz. Pat. 369 973.

Digitized by Google

Verfahren hat sich Schaeffer schützen lassen[10]. Zur Herstellung hochkonzentrierter, besonders haltbarer Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bereitet man das Kupferoxydammoniak in folgender Weise. Man läßt auf metallisches Kupfer eine Lösung einwirken, die man durch Einwirkung von Sauerstoff und wässerigem Ammoniak bei einer Temperatur von — 8 bis + 4° C erhält. Die hierbei entstehende Lösung vermischt man hierauf mit dem Produkt, das durch Absorption der bei der ersten Operation entstehenden Ammoniakdämpfe in einer Kupfersulfatlösung gebildet wird. Durch abwechselndes Steigern und Abkühlen der Reaktionstemperatur erzielt man eine schnelle Oxydation und ein schnelles Lösen des Kupfers, während anderseits die Bildung von Nitriten u. dergl. möglichst vermieden wird.

Die auf gewöhnliche Weise hergestellten Kupferoxydammoniaklösungen zeigen den Uebelstand, selbst bei Zimmertemperatur sich schon zu zersetzen, wodurch ihr Lösungsvermögen für Zellulose naturgemäß herabgemindert wird. Es gelingt indessen eine beständige Kupferlösung zu gewinnen[11], wenn man die Einwirkung der Luft auf metallisches Kupfer bei Gegenwart von Ammoniak und zwar unter Zusatz eines elektronegativen unlöslichen Metalls oder unter Verwendung eines elektrischen Stromes vor sich gehen läßt. Zu einem gleichen Zweck hatte man bereits den Zusatz von Kohlehydrat, mehrwertigen Alkoholen wie Glyzerin u. dergl. empfohlen. Bedingung ist es namentlich, in der Flüssigkeit den Gleichgewichtszustand für die Dissoziation herzustellen und genügend Sauerstoff zuzufügen, um das Kupfer in Lösung zu halten. Man bereitet z. B. eine Lösung, die Kupferoxydammoniak, Glyzerin und weinsaures Kali-Natron enthält und setzt Alkalisalze der Persäure hinzu, deren Gegenwart die Haltbarkeit der Lösung bedingen soll. Außerdem besitzen solche freien Sauerstoff enthaltende Lösungen ein besonderes Lösungsvermögen für Zellulose.

Die vorerwähnte Erhöhung der Beständigkeit von Kupferlösungen durch den Zusatz von Glyzerin u. dgl. ist in der österr. Patentschrift 41 720 beschrieben, die als solche Mittel mehrwertige Alkohole, Glyzerin, Mannit, Zuckerarten, sowie Kohlehydrate und Gummiarten nennt. Besonders günstig wirken diese Zusätze, wenn man sie bereits bei der Herstellung der Lösungen zufügt. Es genügt bereits ein Zusatz von 1—2 Prozent.

Zur Herstellung des Schweitzerschen Reagens benötigt man stets eine gewisse Menge Ammoniak. Man kann die Ammoniakmenge verringern und trotzdem hochprozentige Zelluloselösungen herstellen, wenn man in folgender Weise vorgeht[12]. Man stellt zunächst ein besonders leicht in Ammoniak lösliches Kupferoxyd her, indem man bei der Fällung des Kupfers Karbonate mitverwendet. Man versetzt also z. B. eine Kupfersulfatlösung nur mit so viel Natronlauge, daß sich neben Kupferhydroxyd basisches Kupfersulfat bildet und fügt dann etwas Bikarbonat hinzu. Den entstandenen Niederschlag trennt man von der Flüssigkeit und mengt ihn mit Zellulose. Läßt man hierauf Ammoniak einwirken, so genügen schon geringe Mengen, um eine dicke Lösung von Zellulose zu erhalten.

Die amerikanische Patentschrift 965 273 betrifft ein Verfahren, das sich dem des vorerwähnten österreichischen Patentes anschließt, denn auch hier werden Zusätze von Zucker, Melasse u. dergl. verwendet, um kupferreiche, beständige Lösungen zu erhalten. Man arbeitet derart, daß man metallisches Kupfer der Einwirkung von Ammoniak unterwirft, in dem Zucker od. dergl. gelöst ist. Nach diesem Verfahren kann man Lösungen erhalten, die 4 Prozent Kupfer enthalten und trotzdem bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Bei der Herstellung dieser Lösung wird zweckmäßig in einem geeigneten Kessel gearbeitet, der mit Kupferspänen gefüllt ist, wobei die Luft durch die Flüssigkeit geblasen wird.

Dieses Verfahren wird durch das amerikanische Patent 965 557 nur insoweit abgeändert, als man die Lösung der Melasse in der Weise herstellt, daß man sie in etwa 20% Ammoniaklösung auflöst und dann zu weiterem starken Ammoniak zufügt.

Das Verfahren des vorbeschriebenen schweiz. Patentes 45 321 soll durch das deutsche Patent 229 677 verbessert werden. Bei dem bekannten Verfahren hatte man durch Kühlung dafür Sorge tragen müssen, daß die Temperatur nicht über + 4° C stieg. Das vorliegende Verfahren umgeht jede Auskühlung dadurch, daß die Reaktion auf einer großen mit Kupferspänen bedeckten Fläche vor sich geht, wobei die entstehende Kupferoxydammoniakflüssigkeit vom festen Metall getrennt und der Reaktionsbehälter infolgedessen nicht gekühlt ist. Erreicht wird dieser Effekt dadurch, daß das metallische Kupfer nicht mehr in die Ammoniakflüssigkeit eintaucht, sondern sich in einer mit Ammoniakgas gesättigten Atmosphäre befindet, wobei die Ammoniakflüssigkeit das Metall von oben durchrieselt.

---

[10] Schweiz. Pat. 45321.
[11] Brit. Pat. 1148/09.
[12] Franz. Pat. 410982.

Linoleumfabrikation und Feuersgefahr.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

Wie es nicht anders sein kann, ist die Feuersgefahr in der Linoleumindustrie, die sich mit der Verarbeitung schnelltrocknender Oele befaßt, ein jederzeit drohendes Unheil, welchem man am besten durch gründliche Aufklärung der Entstehungsursachen, durch Aufmerksamkeit und Gewissenhaftigkeit bei der Fabrikation und besonders durch vorzügliche Löschvorrichtungen begegnen kann. Daher besitzen fast alle Linoleumwerke, durch Erfahrung gewitzigt, große Dampfpumpen zum Liefern des nötigen Wassers, sowie Leitungen, die sich nach allen Teilen der Fabrik verzweigen, und eine aus Angestellten und Arbeitern mit der Bedienung der Einrichtungen wohl vertraute Feuerwehr. Die Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Rixdorf ist in empfehlenswertester Weise einen Schritt weiter gegangen, indem sie sich nicht allein auf die Wachsamkeit von Wächtern usw. verließ, die gerade zu Zeiten, zu denen die Arbeit eingestellt ist (wie des Nachts, des Sonntags) die Gefahr am größten ist, sondern selbsttätige Feuerlösch- und Meldemittel in Anwendung brachte. Zahlreiche Rohrleitungen laufen an den Decken der Arbeitssäle entlang und enthalten in bestimmten Abständen Sprinkler, das sind Düsen, die mit einer leicht schmelzbaren Metalllegierung verschlossen gehalten werden und beim Abschmelzen des Metallpfropfens die unter ihnen befindliche Bodenfläche mit starken Wasserstrahlen überschütten. Sowie sich nun das Wasser in den Röhren in Bewegung setzt, fließt es über ein Wasserrad, dessen

Digitized by Google

Umdrehungen das Ertönen einer kräftigen Glocke veranlassen, wodurch ein durchdringendes, weit hörbares Alarmsignal gegeben wird. Anlässe, die in einer Linoleumfabrik die Entstehung von Feuer begünstigen, finden sich mannigfaltiger Art und sollen, soweit sie bekannt geworden sind, besprochen werden. Beim Firniskochen kann durch Ueberlaufen des Oeles die Möglichkeit eines Brandes gegeben sein; doch hat man sich häufig gesichert, indem man den Raum, in welchem sich die Kochkessel befinden, durch eine Wand von den Feuerungen abtrennte. Größer ist die Gefahr schon bei der Herstellung von Schwarzöl, da die Kocher hier nicht eingemauert sein dürfen, weil man ihren Inhalt durch Ausstürzen in geräumige, flache Kühlschiffe entleeren muß, wobei es sich übrigens bisweilen ereignet, daß sich das vielleicht etwas überhitzte Oel an der Luft entzündet; man gebraucht daher beim Ausschütten gewöhnlich die Vorsicht, den Luftzutritt durch Schließen von Türen usw. zu beschränken. Peinlichste Sorgfalt ist den Oxydationsräumen beim Reinigen mit frischen Baumwolltüchern zu widmen; jeder überflüssige Lappen, der etwa auf den Laufbrettern oder an sonstigen Stellen liegen bleibt, kann Ursache von recht gefährlichem Feuer werden; denn während die Trebbahnen immer stark mit Firnis übergossen werden und in solchem Zustande kein Unheil anrichten können, gelangen auf zufällig daneben befindlichen Lappen die Oelspritzer, die infolge feiner Verteilung bei der meistens herrschenden Temperatur von 40—50° heftig oxydieren und, da die dabei sich entwickelnde Wärme nicht ausstrahlen kann, sondern durch die zusammengeballte Tuchmasse zurückgehalten wird, sich immer höher bis zum Entflammen erhitzen. Auch in der Zementkocherei muß man Sorge tragen, daß das gewalzte Altwalzenöl nicht in größeren Haufen oder gar in den zum Transport benützten Körben oder Kästen stehen bleibt, weil dergleichen Nachlässigkeit sich empfindlich rächen kann; ist doch die fein zerteilte und beim Walzen erwärmte Oelmasse schon mehr als einmal in Brand geraten. Recht selten sind in dieser Abteilung die Explosionen der Kugelmühle, welche das Mahlen des Kaurikopals besorgt, und wenn sie viel weniger gefährlich sind, so können freilich durch die meterlang herausschlagenden Stichflammen Verletzungen herbeigeführt werden. Der durch Anschlagen einer Stahlkugel auf einen in der Kopalmasse etwa vorhandenen Stein erzeugte Funke ist imstande, den in der Kugelmühle innig mit Luft gemischten Kopalstaub gegebenenfalls zur Verpuffung zu bringen. Häufig ist beobachtet worden, wie sehr gute Kaurisorten, wenn sie in größeren Mengen in gemahlenem Zustande aufbewahrt wurden, sich bis zum Schmelzen oder gar bis zur Selbstentzündung infolge von Sauerstoffaufnahme erwärmten.

Allgemein bekannt ist es, daß das Aufeinanderschichten oder Aufbewahren in Körben der die Wurstmaschine verlassenden warmen Linoleumwürste oder der fein zerteilten Linoleummassen, wie sie im Mischhause erhalten werden, gänzlich unstatthaft ist, da dann eine überaus heftige Oxydation unter ständig fortschreitender Temperaturerhöhung einsetzt. Der Uebelstand wird bedeutend gemildert, wenn man für gute Abkühlung des Linoleumstoffes sorgt, aber trotzdem entzündet sich nicht selten selbst altes Material, welches beim Grundmachen oder der Kanten usw. abfällt und doch schon im Trockenhause verweilt hatte. Natürlich sind dabei die Mischungsverhältnisse von gewaltigem Einfluß, indem Massen, die Mangansalze als Trockenmittel oder Umbra als Farbstoff enthalten, besonders vorsichtig behandelt werden müssen. Recht interessante Tatsachen haben sich bei einer Art von Inlaidfabrikation, bei der aus verschieden gefärbten Platten Linoleumblöcke aufgebaut werden, ergeben. Die Platten wurden mit einem Kitt, der aus in Benzol aufgelöstem Linoleumzement besteht, bestrichen, dann aufeinandergeschichtet und unter einer hydraulischen Presse zusammengepreßt. Mitunter schoß bei dieser Arbeit seitwärts aus dem Blocke eine Flamme heraus, deren Entstehen aber leicht verständlich ist, wenn man sich vergegenwärtigt, daß ein Benzolluftgemisch bei einer Kompression auf etwa 9 Atm. zur Explosion gelangt. Die Verhältnisse liegen hier noch günstiger, weil katalytische Substanzen, welche den Vorgang beschleunigen und bereits bei niederem Druck ablaufen lassen, reichlich zugegen sind. Die rote Farbe, welche auf der Rückseite des Linoleums zum Schutze gegen Feuchtigkeit aufgetragen wird, ist gewöhnlich mit Benzol, Naphtha oder Benzin verdünnt. Den Grundiermaschinen, welche das Anstreichen bewerkstelligen, ist größte Aufmerksamkeit zuzuwenden, und die zum Antriebe nötigen Elektromotoren müssen sorgfältig eingekapselt sein, damit nicht durch Funkenbildung unabsehbarer Schaden angestiftet wird. Die entzündlichen Dämpfe sinken infolge ihrer Schwere auf den Boden des Arbeitsraumes, was man nicht vergessen wolle, weshalb alle Schalter der elektrischen Beleuchtung usw. nach außen zu verlegen oder genügend zu sichern sind. Die Glühlampen selbst müssen zum Schutze in starken Glasglocken eingeschlossen sein. Selbstentzündung der im Trockenhause hängenden Ware kommt nur bei der nach dem Taylorverfahren hergestellten vor; weil man nämlich ein schnelles Trocknen erreichen will, gibt man einen größeren Zusatz an Mangansalzen und, wenn dann durch Unachtsamkeit die Temperatur in dem Raume über 40° hinausgeht, kann bei der intensiven Sauerstoffabsorption die Wärmeentwicklung in der Ware die Ausstrahlung übertreffen, die Hitze wird immer größer, bis schließlich das Feuer zutage tritt. Sollte sich gelegentlich eine derartige Wärmesteigerung zeigen, so sorge man für möglichsten Luftabschluß und stelle die Heizung ab. Bezüglich der Druckerei ist die bekannte Tatsache, daß mit Oel getränkte Stoffe wie Arbeitsanzüge, Lappen und dergleichen bei Arbeitsschluß entfernt werden müssen, zu erwähnen. Die Korkmühle wird manchmal von Explosionen heimgesucht, welche durch zwischen die Mahlsteine geratende Eisenstücke oder durch Aufeinanderschlagen der Steine herbeigeführt werden. Um dagegen Vorkehrungen zu treffen, ist es das beste, den Luftzutritt zum Mahlgang nach Möglichkeit zu beschränken, also den sich bildenden Staub wohl abzufangen, aber alle Oeffnungen, durch welche Luft eintreten könnte, sorgsam zu verschließen.

Die Regenerierung von Altkautschuk.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Dr. Oskar Kausch-Berlin.

Ebenso wichtig als schwierig ist die Lösung des Problems, Altkautschuk bzw. Kautschukabfälle zu wieder verwendbarem Kautschuk zu verarbeiten, und sind die dahingehenden Versuche annähernd ebenso alt, als die Kautschukindustrie selbst. An der Hand der Patentliteratur ist man am ehesten in der Lage, ein übersichtliches Bild über die zahlreichen, dem beregten Ziele zustrebenden Vorschläge zu gewinnen. Im Nachfolgenden sei der Versuch unternommen, einen derartigen Ueberblick zu geben.

Digitized by Google

Zwei Wege sind es, die eingeschlagen wurden, um das erstrebte Ziel, den Altkautschuk in ein für den Fabrikationsprozeß von Kautschukgegenständen wieder verwendbares, preiswertes Produkt überzuführen, in möglichst rationeller Weise zu erreichen.

In erster Linie versuchte man den Altkautschuk von dem darin enthaltenen Schwefel zu befreien. Der andere Weg besteht darin, den Altkautschuk lediglich wieder zu beleben, was durch Entfernung der in ihm enthaltenen Füll- und Farbstoffe, Gewebeeinlagen und geeignete Wärmebehandlung der so gereinigten Kautschuke erzielt werden kann.

Die Mehrzahl der Vorschläge, gebrauchten, vulkanisierten Gummi zu regenerieren, betrifft die Entschwefelung des Gummis und sind, wie im folgenden ersichtlich, die verschiedensten Mittel zu diesem Zwecke herangezogen worden.

So unterwarfen L. Dankworth und R. D. Köhler (D. R. Patent Nr. 3859) den Altgummi der Destillation und gewannen auf diesem Wege ein (Kautschuk) Öl, das sich nach hinreichender Eindickung mit oder ohne Beimischung von Pflanzenölen als Kautschukersatz oder Zusatzstoff für Gummilösungen verarbeiten ließ. Wasserdampf benutzte alsdann L. Heyer in Berlin (D. R. Patent Nr. 9910) und ließ diesen auf geschmolzenen Altgummi einwirken. Es sollte dabei der in dem Kautschuk enthaltene Schwefel durch die Hitze verflüchtigt werden und mit den Wasserdämpfen entweichen. Der in einem mit Siebetagen ausgestatteten und mit Feuerungen versehenen Behälter schmelzende Kautschuk fließt den Wasserdämpfen entgegen und setzt auf den unteren Siebflächen die eventuell in ihm enthaltenen Füllstoffe (wie Schwerspat usw.) ab. Eine Sublimation des Schwefels bei schon etwa 155° erzielte O. Haltenhoff in Hannover im Vakuum, wobei er die Kautschukabfälle in dünner Schicht ausbreitete (D. R. Patent Nr. 135054). Ueberhitzten Dampf oder eine hocherhitzte Flüssigkeit läßt N. R. B. Price (britisches Patent Nr. 3468/1902, französisches Patent Nr. 318580, amerikanisches Patent Nr. 693151) unter Druck auf den vulkanischen Kautschuk einwirken.

Verdünnte Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) wendete eventuell unter Zuleiten von Dampf N. Ch. Mitchel in Philadelphia an (D. R. Patent Nr. 18136, britisches Patent Nr. 20289/1890) und erzielte dadurch eine dickflüssige Masse, die nach entsprechender Reinigung ein wieder marktfähiges, teigiges Produkt ergab.

Ebenfalls verdünnte Schwefelsäure, allerdings ein Gemisch mit kohlenstoffhaltigem Eisen, ließ A. F. B. Gomess in London auf den vulkanisierten Gummi (Guttapercha u. dgl.) zur Einwirkung kommen und kochte hierauf den so behandelten Gummi mit einer kaustischen Alkalilösung und zwar solange, bis in einer Probe Schwefel nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Alsdann wurde der Gummi gewaschen, eventuell getrocknet, auf 120° erhitzt oder in einer Knetmaschine zu homogener Masse verarbeitet (D. R. Patent Nr. 61961, britisches Patent Nr. 10528/1892, französisches Patent Nr. 214569). Durch Kochen mit Säuren (Schwefelsäure) und nachfolgende Behandlung mit Alkali versuchte R. R. Gubbins Altgummi zu regenerieren (britisches Patent Nr. 2573/1905).

In neuerer Zeit hat W. A. Koenemann in Chicago wiederum zu Säuren gegriffen und den zerkleinerten Kautschuk mit einer Säuremischung (gleiche Teile Schwefelsäure [60° Bé] mit Salzsäure, sowie 8 Volumenteile Wasser) bei etwa 100—105° C behandelt. Eventuell nimmt er auch ein Gemisch von Schwefelsäure und einem Chlorid. Sorge ist bei Durchführung des Verfahrens zu tragen, daß oxydierende Mittel nicht zugegen sind, da sonst den Kautschuk schädigendes Chlor frei wird (D. R. Patent Nr. 220393, britische Patente Nr. 12525 und 12526/1906, französische Patente Nr. 366806 und 366805, österreichisches Patent Nr. 33756 sowie amerikanische Patente Nr. 823053 und 823054).

Ferner nahm die Firma Michelin & Cie. in Clermont Ferrand die Entschwefelung des Altgummis mit Hilfe von Schwefel bindenden Metallen (Eisen, Kupfer, Zinn, Blei usw.) oder geeigneten Legierungen vor in Gegenwart eines Lösungsmittels (z. B. Benzol, Toluol usw.), das weder den Gummi noch das Metall chemisch verändert (D. R. Patent Nr. 75603, britisches Patent Nr. 5486/1906). Die hierbei anzuwendenden günstigsten Temperaturen liegen zwischen 115—145° C. In ein geschmolzenes Gemisch von Zinn und Wismut bringen Ch. d'Anthoine de Rochefort und J. L. Senne den zu entschwefelnden Kautschuk ein und lösen ihn sodann in einer „Mineralessenz" (französisches Patent Nr. 376448).

An Stelle der Säuren wendet A. H. Marks zu dem bezeichneten Zwecke alkalische Lösungen an und ließ diese längere Zeit unter Dampfdruck auf den Kautschuk einwirken (D. R. Patent Nr. 119127, amerikanisches Patent Nr. 635141, französisches Patent Nr. 289312, britisches Patent Nr. 11159/1899). Analog ist das Verfahren von O. F. J. Dewez, gemäß welchem vulkanisierter Kautschuk der Einwirkung einer (ausgeglühten) Kalk oder Zement enthaltenden wässerigen Lösung unterwirft (französisches Patent Nr. 313793, amerikanisches Patent Nr. 696423, britisches Patent Nr. 4803/1903, österreichisches Patent Nr. 7017). Später ist die Regenerierung von Kautschukabfällen durch Behandlung mit alkalischen Lösungen von R. B. Price in Chicago wieder aufgenommen worden und zwar ging dieser in der Weise vor, daß er den zerkleinerten Abfällen eine bei gewöhnlicher Temperatur annähernd gesättigte Alkalilösung, deren Siedepunkt über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegt, zusetzt und alsdann das Ganze unter Ausschluß von Druck bei höherer, dem Siedepunkt der Alkalilösung naheliegender Temperatur digeriert (D. R. Patent Nr. 193295, britisches Patent Nr. 17313/04, amerikanisches Patent Nr. 762813, französ. Patent Nr. 345793).

Sulfite dienen A. E. J. V. J. Theilgaard in Kopenhagen als Entschwefelungsmittel von vulkanisiertem Kautschuk, Guttapercha u. dgl. eventuell unter Anwendung von Druck und bei Temperaturen über 100° C (D. R. Patente Nr. 112017 und 150271, britische Patente Nr. 8041/1899, 10820/1899 und 20081/1902, französische Patente Nr. 287928 und Zusatz Nr. 869, österreichisches Patent Nr. 10114, amerikanische Patente Nr. 638775 und 642764). Der genannte Erfinder stellte weiterhin fest, daß sich zum Entschwefeln des Kautschuks auch Schwefelwasserstoff und seine Salze (Sulfide) verwenden lassen (britisches Patent Nr. 10821/1899, französisches Patent Nr. 289426). Gleichzeitig mit einem Entschwefelungs- und Reduktionsmittel behandelte J. Murphy den Altgummi (amerikanische Patente Nr. 665967 und 665968). A. P. Evans nahm zu gleichem Zwecke Natriummetall und verleibte der damit erhitzten Masse Bariumchlorid oder dgl. ein (amerikanisches Patent Nr. 801066).

Außer den genannten anorganischen Substanzen hat man sich auch einer stattlichen Anzahl organischer Substanzen bedient, um das gesteckte Ziel zu erreichen.

Zunächst seien hier die Verfahren genannt, die die einfachsten Kohlenstoffverbindungen wie Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffe verwenden. So benützte E. Salton (französisches Patent Nr. 262179, britisches Patent Nr. 27579/1896) Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Kohlenteernaphta, um dann

Digitized by Google

vulkanisierten Kautschuk unter Erwärmen flüssig zu machen. Ebenfalls Schwefelkohlenstoff empfiehlt C. Burns (amerikanisches Patent Nr. 538147) zu dem gleichen Zwecke.

Um den dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefel abzuscheiden, gehen G. Kubner in Harburg und V. Scholz in Hamburg in der Weise vor, daß sie den fein zerkleinerten Altkautschuk (z. B. gemahlenen Ballabfall) in einem besonderen Autoklaven mit solchen Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Benzol u. dgl.) unter Druck erwärmen, die ein erhebliches Lösungsvermögen sowohl für den Gummi wie für den Schwefel besitzen (D. R. Patent Nr. 202130).

Bei etwa 130° geht die Lösung des Weichgummis leicht und anstandslos vor sich und es entstehen klare, blanke vollkommen durchsichtige Lösungen. Aus letzteren scheidet man alsdann durch Zusatz solcher Lösungsmittel (wie Äther) für den Kautschuk, die auf den Schwefel fällend wirken, den letzteren aus. Zweckmäßig treibt man zunächst den Schwefelkohlenstoff (oder dgl.) bis zur breiigen Konsistenz der Lösung ab und löst den Rückstand alsdann in Äther auf, wobei der Schwefel ungelöst bleibt und durch Absetzenlassen oder dgl. entfernt werden kann.

P. L. Clark in Chicago entschwefelt den Kautschuk in der Weise, daß er ihn mit einem Lösungsmittel für Gummi und Schwefel löst, dessen Siedepunkt unter der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur des Gummis liegt, worauf die Lösung solange erhitzt wird, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Als Lösungsmittel kommen hier z. B. in Frage: Gasolin, Benzin, Kerosin usw. (französ. Patent Nr. 276175, britisches Patent Nr. 6968/1898, amerikanisches Patent Nr. 601091).

P. Alexander in Charlottenburg arbeitete so, daß er den Altgummi zunächst mit einem Lösungsmittel (Benzol) in einem geschlossenen Apparat unter Druck erhitzte, die ungelösten Bestandteile entfernte und die Lösung mit einer konzentrierten wässerigen, alkalischen Lösung auf 150° erhitzte. Die Lösung wurde alsdann mit Wasserdampf behandelt, bis damit das flüchtige Lösungsmittel abgetrieben war, worauf man sie mit Wasser zwecks Fällung des Kautschuks versetzte (amerikanisches Patent Nr. 821394, britisches Patent Nr. 14681/1905 und 25735/1906, französisches Patent Nr. 358018, Zusatzpatent Nr. 6918).

Alte Guttaperchamassen behandelt M. Grimmin (französisches Patent Nr. 325969) zunächst mit Petroleum und alsdann mit aus alkalischer Lösung gewonnenem Wasserstoff.

Ebenfalls Petroleum und zwar ev. im Gemisch mit Benzin läßt M. Pontio auf Altgummi einwirken, worauf er die so erhaltenen Lösungen filtriert oder dgl., zur Sirupkonsistenz eindampft, mit Azeton (oder dgl.) aufnimmt und endlich mit alkoholischem Alkali oder Amylalkohol behandelt (französisches Patent Nr. 338048 und Zusatzpatent Nr. 3149).

Den vulkanisierten Kautschuk erhitzt G. E. Heyl-Dia wiederholt mit einem Schwefel-Lösungsmittel (Naphtha, Benzol, Terpentin) bis der gesamte Schwefel herausgelöst ist (britisches Patent Nr. 11149/1901, amerikanisches Patent Nr. 689616).

M. Kerner in Grenoble unterwarf den Altgummi der Einwirkung eines Lösungsmittels (Benzol, Toluol, Xylol) unter Druck bei 130—150° in Gegenwart von Wasser oder Dampf (amerikanisches Patent Nr. 953094, französisches Patent Nr. 358635, britisches Patent Nr. 22504/1905).

W. von Oppenheim digeriert den Altgummi mit einem Lösungsmittel (wie Petroleum) und unterwirft die Masse sodann in auf 130—140° C erhitzten Pressen einem mechanischen Druck (französisches Patent Nr. 405678, britisches Patent Nr. 22222 und 22302/1909).

J. Ch. Bongrand löst in der Wärme den Altgummi in Paraffin oder einem Öl (oder Fett) und fällt alsdann den Schwefel mit Hilfe eines Metallsalzes (z. B. essigsaurem Blei) in Form von Sulfid (französisches Patent Nr. 407740).

Xylol oder dgl. in Gegenwart von Metallpulver oder Metalloxyden verwendet Ch. P. Bary zum Regenerieren des Altkautschuks (französisches Patent Nr. 413800, Zusatzpatent Nr. 12753 und Nr. 415213).

In einen der Kautschukmilch vergleichbaren Zustand führt die Firma Max Frankel und Runge in Spandau den vulkanisierten Kautschuk dadurch über, daß man ihn in Kohlenwasserstoffen oder dgl. löst und die Lösungen unter Druck und Rühren mit stark alkalischen Flüssigkeiten behandelt, wodurch die dünnen Kautschuklösungen gelatiniert werden. Alsdann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert und der Kautschuk geht nun in den milchartigen Zustand über (D. R. Patent Nr. 197154, österreichisches Patent Nr. 30365). Die kautschukmilchartigen Flüssigkeiten können durch Filtrieren gereinigt und wasserklar gemacht werden. Durch Zusatz von Säuren fällt der Kautschuk aus. Später (D. R.-Patent Nr. 200667, österreichisches Patent Nr. 31248) hat die genannte Firma den alkalisch gemachten Kautschuklösungen vor der Behandlung mit Wasserdampf Wasser zugesetzt, wodurch sich der Kautschuk bei der Wasserdampfbehandlung als schmierige Masse ausscheidet, die durch Anrühren mit Wasser event. in der Wärme und unter Druck in Lösung geht.

Naphtalin empfiehlt E. Zühl in Berlin (britisches Patent Nr. 3855/1902) zum Lösen der Kautschukabfälle, aus welchen Lösungen der Kautschuk vom Naphthalin durch Destillieren mit Wasserdampf getrennt werden soll. Ebenfalls Naphtalin im Gemisch mit Terpentinöl verwendet L. C. A. de Clercq (französisches Patent Nr. 414759). E. Zühl und Eisenmann lösen ferner die Kautschukabfälle in Naphtalin, mischen die Lösung mit chinesischem Holzöl und Harz und destillieren das Naphtalin mit Wasserdampf ab (D. R. Patent Nr. 219637).

P. Ch. H. West wendet organische Halogenverbindungen (wie Chlorbenzol) zur Regenerierung des Altkautschuks nach eventueller Vorbehandlung mit Azeton oder dgl. (britisches Patent Nr. 4268/1907) an.

J. Andresen mischte den Altkautschuk mit Kalziumsulfid und Kohlenteernaphtha oder dgl. und erhitzte das Gemisch (britisches Patent Nr. 13008/1898).

Aromatischer Amine bedienen sich alsdann die folgenden Verfahren.

So unterwirft den vulkanisierten Weichgummi die Deutsche Gummi-Gesellschaft G. m. b. H. in Frankfurt a. M. (französisches Patent Nr. 273901, D. R.-Patent Nr. 99689) der Einwirkung von Anilin, Toluidin, Xylidin bei 140—180° C, worauf sie aus der erhaltenen Lösung nach mechanischer Abscheidung der Füllstoffe den Gummi mit Hilfe einer Säure (am besten Salz- oder Schwefelsäure) oder Holzgeist, Amylalkohol usw. abscheidet. Das gleiche Verfahren bildet den Gegenstand des britischen Patentes Nr. 6043/1898 und des amerikanischen Patentes Nr. 627689 von Chr. Heinzerling. Primäre und sekundäre aromatische Amine wendet ferner J. Ch. L. Garrey (französisches Patent Nr. 380498) an. Gleichfalls Anilin und seine Homologen als Lösungsmittel für den Altgummi verwendet A. L. Chodorowski (französisches Patent Nr. 409482 und Zusatzpatent Nr. 12643).

Mit Basen der Pyridinreihe bringt G. A. L. Cillit den Altkautschuk in Lösung, während die Verunreinigungen ungelöst bleiben (britisches Patent

Digitized by Google

Nr. 6471/1904, amerikanisches Patent Nr. 805 903, französisches Patent Nr. 352 371). Aus der so erhaltenen Lösung wird der Gummi sodann mit Hilfe von Säuren (z. B. Schwefelsäure) abgeschieden.

Damit das Lösungsmittel rasch und intensiv wirken kann, wird der Altkautschuk nach A. G. Bloxam (britisches Patent 4717/1907) in dem Extraktor während des ganzen Prozesses so gehalten, daß er sich nicht zusammenballen kann. Zweckmäßig wendet er ein Gemisch von Alkohol und Aceton als Lösungsmittel an.

Ferner will A. E. J. v. J. Theilgaard mit Hilfe von Zyklischen Ketonen den Kautschuk u. dgl. völlig entschwefeln (D. R. Patent Nr. 112 500, amerikanisches Patent Nr. 642 764, britisches Patent Nr. 10822/1899, österreichisches Patent Nr. 1330).

Nach dem Verfahren der Basler Chemischen Fabrik benutzt man zum Lösen der Abfälle über 100° siedende Aether der Fettreihe, der heterozyklischen oder aromatischen Reihe und erhitzt das Gemisch unter Umrühren auf etwa 200° oder darüber. Aus der erhaltenen Lösung scheidet man den Kautschuk in geeigneter Weise wieder ab (D. R.-Patent Nr. 202 850, französisches Patent Nr. 387 652, britisches Patent Nr. 4714/1908, österreichisches Patent Nr. 38 100). Als geeignet in dem Verfahren haben sich erwiesen: Isoamyläther, Anisol, β-Naphtholäther, Guajakol, Kresoläther, Safrol, Isosafrol, Benzyläther u. a. m.

Phenol oder seine Homologen wendet J. Coulmann zum Regenerieren des Weichgummis an, der bei etwa 120—170° in diesen Substanzen gelöst und aus diesen Lösungen mittels Alkohol wieder gefällt wird (D. R. Patent Nr. 146 913, französisches Patent Nr. 289 221).

Ebenfalls der Phenole bedienen sich P. H. J. Chantard und H. Kessler in Paris, lösen aber die Abfälle schon bei 100° im Vakuum und fällen hierauf den Gummi wieder aus der Lösung. Durch die Anwendung dieser Temperatur wird jeder tiefer greifenden Veränderung des Kautschuks vorgebeugt (D. R. Patent Nr. 154 311, französisches Patent Nr. 313 747 und 317 293, amerikanisches Patent Nr. 722 944, britisches Patent Nr. 8054/1902).

Mit Naphtol erhitzt J. Dupont (französisches Patent Nr. 383 669 und Zusatz Nr. 8412) die Gummiabfälle auf 130° und mischt der Masse alsdann denaturierten Alkohol zu, wodurch eine alkoholische Naphtollösung entsteht, die den Schwefel löst, den Kautschuk aber fällt. Ferner erhitzt C. A. R. Steenstrup (D. R. Patent Nr. 126 968) die Kautschukabfälle mit Leinöl unter Zuführung von Luft. Die erhaltene Lösung wird von dem Rückstande getrennt und die erstere eingedickt.

C. Th. Brammer in München löst den zerkleinerten Gummi bei 180—210° in Rizinusöl und fällt ihn nachher mit Alkohol aus (D. R. Patent Nr. 120 810, amerikanisches Patent Nr. 664 529).

Gummiabfälle regeneriert J. Naumann in Hannover-Linden dadurch, daß er sie in Harzöl löst und aus dieser Lösung durch Azeton den Gummi ausfällt (D. R. Patent Nr. 180 150, amerikanisches Patent Nr. 921 348, britisches Patent Nr. 17452/1905, französisches Patent Nr. 357 336, österreichisches Patent Nr. 30 846).

Seifenlösungen unter eventuellem Zusatz von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder bezw. und Schwefelalkali oder Sulfit wenden Zühl und Eisemann in Schöneberg an und erhitzen die Abfälle mit diesen Lösungen auf 110—180° unter Druck. Hierbei können sowohl Fett als auch Harzseifen Verwendung finden (D. R. Patent Nr. 188 574).

Neutrale Harzseifen dienen E. E. A. G. Meyer in New Brunswick zur Regenerierung des vulkanisierten Gummis (amerikanische Patente Nr. 913 216 und 936 468, britisches Patent Nr. 23 110/1909).

Die Einwirkungsprodukte konzentrierter Schwefelsäure auf Terpentinöl benutzt E. A. L. Rouxeville in Paris zum Lösen von Kautschukabfällen und fällt aus den erhaltenen Lösungen den Kautschuk in geeigneter Weise aus (D. R. Patent Nr. 200 465, amerikanisches Patent Nr. 922 339, britisches Patent Nr. 7714/1907, österreichisches Patent Nr. 38 643, französisches Patent Nr. 378 801, Zusatzpatent Nr. 8718). Rouxeville hat für den genannten Zweck auch Harze (französisches Patent Nr. 375 709, Zusatzpatent Nr. 8962), Terpenkohlenwasserstoffe (französisches Patent Nr. 378 251, Zusatzpatente Nr. 9374 und 9376) vorgeschlagen.

Mit Terpinhydrat erhitzt J. Dupont (französisches Patent Nr. 382 053) die vulkanisierten Abfälle und kocht das Reaktionsgemisch mit Wasser aus, worauf aus dem Rückstande der Kautschuk mit Xylol oder dgl. extrahiert wird.

Zur Regeneration von Kautschukabfällen, sowie zur Reinigung von Rohkautschuk empfiehlt die Firma Les Produits Chimiques de Croissy J. Bauer & Co. in Paris (D. R. Patent Nr. 221 066, britisches Patent Nr. 23 681/1906, A. Tixier französisches Patent Nr. 370 619, amerikanisches Patent Nr. 924 117) das Rohmaterial in Terpineol oder ähnlichen Sauerstoffverbindungen der Terpene zu lösen und mit solchen mit den Lösungsmitteln mischbaren Flüssigkeiten zu versetzen, die entweder lediglich auf Verunreinigungen oder lediglich auf den Kautschuk fällend wirken (Benzin, Alkohol, Azeton).

Ebenfalls Terpineol oder eine der Terpengruppe angehörige Substanz verwendet L. Bacchieri zur Kautschukregenerierung (französisches Patent Nr. 407 793).

Die gleichen *Zwecke* verfolgt F. W. Passmore in London mit Hilfe von Cineol (Eucalyptol) oder solches enthaltenden Oelen (D. R. Patent Nr. 225 229, amerikanisches Patent Nr. 924 101, britisches Patent Nr. 2289/1907). Er trennt dabei den Kautschuk von dem Lösungsmittel durch Fällung oder Destillation mit Wasserdampf.

Terpenkohlenwasserstoffe (Limonen oder Dipenten) empfahl G. Austerweil (französisches Patent Nr. 388 248, amerikanisches Patent Nr. 901 395, britisches Patent Nr. 18048/1908) zu dem beregten Zwecke. Bei der Destillation des Gummis im Vakuum erhaltene Kohlenwasserstoffe sollen nach G. Capelle (britisches Patent Nr. 27 567/1908, französisches Patent Nr. 398 583) sehr geeignet zur Kautschukregenerierung sein.

Schon früher wendete S. Kenyon (britisches Patent Nr. 14 150/1889) Destillationsprodukte von der Herstellung von Lacken oder Firnissen aus Gummi oder Gummiharzen an und erhitzte diese Produkte mit dem Kautschuk bis der in letzterem enthaltene Schwefel verflüchtigt war.

Endlich benutzte N. Chercheffsky (D. R. Patent Nr. 218 225) zum Lösen der Kautschukabfälle Naphthensäuren. Aus der damit erhaltenen Lösung wird der Kautschuk entweder ausgefällt oder es werden die Säuren in wasserlösliche Salze übergeführt oder endlich durch Destillation vom Kautschuk wieder getrennt.

An die vorbenannten, die Entschwefelung des Altgummis in erster Linie anstrebenden Verfahren reihen

sich diejenigen an, die in anderer Weise die Aufarbeitung des Altkautschuks beabsichtigen.

Um dies zu erreichen, wird der Altkautschuk, sofern er keine Gewebeeinlagen enthält, zunächst sortiert und alsdann die besten Stücke in Zerkleinerungsvorrichtungen (Desintegratoren) pulverisiert und hierauf, eventuell nach Zusatz von Substanzen, wie Harzöl, Petroleum und dergl. zu flachen Schichten ausgewalzt. Bei der Aufbereitung von Altgummi mit Gewebeeinlagen muß man diese zunächst auf mechanischem Wege oder unter Anwendung von Chemikalien entfernen. Um dem vulkanisierten Gummi (Altgummi) seine kleinsten Fugen zu erhalten, wurde zu verfahren behandelt ihn J. M. Raymond zunächst mit Benzin oder einem analog wirkenden Mittel und taucht ihn alsdann in eine Lösung von Kaliumpermanganat (amerikanisches Patent Nr. 490 500).

Ferner benutzt M. Zingler zur Aufarbeitung von Altgummi Lösungen von Bernsteinsäure und Gerbsäure (Tannate) oder Gerbsäure und einem Salz oder endlich Gerbsäure, Bernsteinsäure und Salz (D. R.-Patent Nr. 104 361, britisches Patent Nr. 24 848/1898, amerikanisches Patent Nr. 630 435). In diesen Lösungen wird der Kautschuk aufgeweicht, getrocknet und schließlich ausgewalzt.

Chlorschwefel oder Schwefel wendet R. Rinkmann zu den gleichen Zwecken an und zwar setzt er diesen zu einer mit Leinöl oder dgl. erzielten Lösung der Gummiabfälle, bis eine koagulierte Masse sich ausscheidet (D. R.-Patent Nr. 109 827). Bei Anwendung von Schwefel gibt man solchen zu der noch warmen Gummilösung.

Ebonit und Altkautschuk führen B. Roux bezw. V. de Karavodine dadurch wieder in gebrauchsfähige Form über, daß sie ihn in zerkleinertem Zustande unter Zusatz von Schwefel unter Druck (100—500 Atm.) auf 150—200° C erhitzen (D. R.-Patent Nr. 156 639, österreichisches Patent Nr. 26 804, amerikanisches Patent Nr. 838 417, britische Patente Nr. 7795/1904 und 14 830/1908 und französisches Patent Nr. 338 945 und Zusatzpatent Nr. 8074).

Ferner behandelt A. Kittel in Wien (D. R.-Patent Nr. 172 866, französisches Patent Nr. 344 734, britisches Patent Nr. 15 436/1904, amerikanisches Patent Nr. 825 060, österreichisches Patent Nr. 18 580) die Gummiabfälle mit den Schwefel aufnehmenden Stoffen (z. B. Alkalikarbonate, Ätzalkalien) in der Weise, daß er die ersteren mit den Alkalien in pulverförmigem, trockenem Zustande mengt, hierauf die erhaltene Masse preßt und in gepreßtem Zustande einer Temperatur von 220—280° C durch 2—3 Stunden aussetzt. Eventuell wird dem Preßgut noch pulverförmiges Harz beigegeben.

P. Alexander in Charlottenburg und F. Frank in Berlin gehen von der Ansicht aus, daß sich aus der vulkanisierten Kautschuksubstanz der Vulkanisationsschwefel nicht ohne eine Zersetzung des Kautschukmoleküls entfernen läßt und suchen daher den Kautschuk dadurch zu regenerieren, daß sie das in dem Altgummi oder Abfall enthaltene ungeschwächte Kautschukmolekül vor der Einwirkung des freien im vulkanisierten Kautschuk vorhandenen Schwefels schützen. Zu diesem Zwecke setzen sie bei der Lösung der Kautschukabfälle (in organischen Lösungsmitteln) solche Substanzen (wie Kautschukharze, harzreiche bezw. billige Rohkautschuksorten, Faktis, hochsiedende Oele, Asphalt) zu, die der Kautschuksubstanz gegenüber indifferent sind, wohl aber Schwefel aufzunehmen vermögen (D. R.-Patent Nr. 171 037).

L. Th. Petersen will weiterhin die Abfälle durch Behandeln mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Phenol oder Kreosot behandeln und zwar bei 150—190° in geschlossenen Gefäßen, worauf die Gummimasse gewaschen, gemahlen und in üblicher Weise weiterverarbeitet werden soll (D. R.-Patent Nr. 174 797, amerikanisches Patent Nr. 774 727, britisches Patent Nr. 28 294/1904, französisches Patent Nr. 349 112, österreichisches Patent Nr. 26 148). Hauptmerkmal des Verfahrens ist, daß die Phenollösung so schwach ist, daß sie eine lösende Wirkung und damit eine Verschlechterung des Gummis nicht zur Folge hat.

A. Lenetzsch hat später als Lösungsmittel für den Altkautschuk Anilin in einer dem fünften bis zehnten Teil des Kautschukgewichtes entsprechenden Menge empfohlen (D. R.-Patent Nr. 208 210). Er mischt das Anilin mit dem pulverisierten Kautschuk innig und erwärmt das Gemisch ungefähr ½—¾ Stunden auf 130 bis 160°. Das weich gewordene Gemisch wird nun (in üblicher Weise) auf Mischwalzen verarbeitet. Der genannte Erfinder hat zu dem gleichen Zwecke ferner Anilinöl, Anthrazenöl, tierische und pflanzliche, oxydierte und nicht oxydierte Holzöle, Harze, Wachse, Paraffin, Stearin, Oele, Fette, Teer, Pech und Asphalt vorgeschlagen (österreichische Patente Nr. 30 848 und 30 752, französische Patente Nr. 370 871 und 370 872, britische Patente Nr. 24 769 u. 24 970/1906 und endlich schweizerisches Patent Nr. 40 773).

Der aufeinander folgenden Behandlung mit Schwefelsäure, Alkali und Anilin oder seinen Homologen unterziehen Ch. Dreyfus, A. Pitell, W. H. Bentley und die Clayton Aniline Company Limited in Manchester den zu regenerierenden Altkautschuk (britisches Patent Nr. 29 814/1909). Ebenfalls Alkali, Anilin und Schwefelsäure wendete bereits früher G. Hamon (französisches Patent Nr. 375 541) an, aber in der aus der letzteren Aufzählung sich ergebenden Reihenfolge.

Ueberhitzten Dampf läßt A. Wheeler auf den gereinigten Altgummi einwirken, formt die plastisch gewordene Masse und kühlt sie rasch ab (amerikanische Patente Nr. 866 758 und 866 759).

G. Wunderlich in Leipzig-Reudnitz erhitzt die Abfälle mit durch Einkochen verdickten trocknenden Oelen im Dampf- oder Wasserbade 2—3 Stunden unter einem Druck von etwa 4 Atm., worauf er den Gummi auf Walzen tüchtig wäscht und dann trocknet (D. R.-Patent Nr. 195 417, französ. Patent Nr. 384 546).

Das Regenerierungsverfahren von A. Dannenberg beruht darauf, den Altkautschuk in Pulverform mit Paragummi (flüssig) zu mischen (französisches Patent Nr. 357 765).

Einer Oxydation unterwirft die Société J. Bastin & Cie. (französisches Patent Nr. 390 637) den vulkanisierten Kautschuk zwecks Regenerierung und verwendet hierbei Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Nitrate, Chlorate, Chromate, Permanganate, Nitrobenzol, Nitrophenol, Nitrotoluol oder Nitrokresol.

H. F. Gregory und T. M. Thein (britisches Patent Nr. 8378/1905) behandelten den vulkanisierten Abfall mit verdünnter Salzsäure und sodann mit verdünnten Aetzalkalilösungen. Der dabei zurückbleibende unlösliche Rückstand wird gewaschen, getrocknet und auf dem Dampfbade mit Anilin und Naphta erhitzt.

Mineralsäuren im Gemisch mit Chloriden und nicht flüchtigen organischen Substanzen wie Teer, Pech, Harz, Balsame läßt W. A. Könnemann auf die Abfälle einwirken und erzielt auf diese Weise ein gutes Produkt (D. R.-Patent Nr. 193 313, amerikanisches Patent Nr. 834 623, französisches Patent Nr. 368 144, österreichisches Patent Nr. 32 899, britisches Patent Nr. 12 527/1906).

Digitized by Google

O. C. Immisch stellt Gegenstände aus Altgummi in der Weise her, daß er den Abfall in Spanform in entsprechende Formen einbringt und darin hohem Druck und großer Hitze unterwirft (D. R.-Patent Nr. 226158, britische Patente Nr. 28159 und 28365/1907, 3659, 3660, 28159/1908 und 3940/1909, französische Patente Nr. 399613 und 399614).

Analog sind die Verfahren von **Gare** (britische Patente 12454/1906, 15516/1907, 3112 und 4484/1908, französisches Patent Nr. 378354), **Hutchinson** (britische Patente Nr. 24637 und 26644/1908, französisches Patent Nr. 401000), **Penn** (österreichisches Patent Nr. 40859, schweizerisches Patent Nr. 47824, französisches Patent Nr. 404334, britisches Patent Nr. 18599/1908) und **Merkens** (britisches Patent Nr. 9284/1909).

Bezüglich der Aufarbeitung von Altgummi, der Gewebeeinlagen enthält, sei schließlich noch auf die folgenden Verfahren hingewiesen.

Die Gewebefasern will **L. Th. Paterson** dadurch aus dem Altgummi entfernen, daß er letzteren mit einer schwachen Ätzkalilösung bei einer ihren Siedepunkt nicht überschreitenden Temperatur und unter starkem (hydraulischen) Druck behandelt (D. R.-Patent Nr. 190506).

Um den Kautschuk von Geweben aus vegetabilischen oder tierischen Fasern zu trennen, behandelt ihn **A. Theilgaard** mit **normalen oder sauren Salzen** (Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Kalziumbisulfat u. dergl.) oder ohne solche mit **Wasserdampf** unter Druck (britisches Patent Nr. 25044/1902, österreichische Patente Nr. 16208 und 16309).

Ferner besteht das Verfahren C. A. R. **Steenstrups** (österreichisches Patent Nr. 28154, britisches Patent Nr. 2055/1905, französisches Patent Nr. 351816, amerikanisches Patent Nr. 830260) darin, die Gewebeeinlagen aufweisenden Kautschukabfälle in fein zerkleinertem Zustande in einem geschlossenen Behälter und [illegible] Wege unter Druck von 6—8 Atm. unter Zuführung von Dampf mit Alkali oder Erdalkali und Flußsäure zu behandeln, hierauf zu waschen und zu trocknen.

Zum Schluß sei das Verfahren von **W. A. Kühnemann** (D. R.-Patent Nr. 1[illegible]3323) genannt, das den Kautschukabfall mit faserzerstörenden Mitteln in Gegenwart nicht flüchtiger Stoffe (wie Teer, Pech, Harz usw.) erhitzt.

Referate.

Beil, Ueber **Glanzstoff-Kunstseide**. (Vortrag auf der Hauptversammlung des V. D. Ch. in München 1910.)

In Gemeinschaft mit **A. Glinzer** wurde der Prozeß der Darstellung von „Glanzstoff"-Kunstseide und die Eigenschaften von Kupferoxydammonzellulose untersucht. Nur ammoniakalischen Lösungen von Kupferhydroxyd und von basischen Kupfersalzen kommt die Eigenschaft zu, Zellulose lösen zu können, während ammoniakalische Lösungen von krystallisierten Kupfertetramminsalzen, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, dies nicht vermögen. Die Herstellung von kupferreichem Kupferoxydammoniak ist nur bei tiefer Temperatur (Kühlungsvorgang) möglich; ferner kann die Darstellung von festem definiertem Kupferoxydammoniak nicht ermöglicht werden. Konzentrierter Kupferoxydammoniak (4—12fach normal) zeigt fast die gleichen Ammoniaktensionen wie gleich konzentrierte Ammoniaklösungen; hieraus wurde in Uebereinstimmung mit **Feilmann** gefolgert, daß in konzentrierten Kupferoxydammoniaklösungen neben Kupfertetramminhydroxyd auch noch kolloidales Kupferhydroxyd enthalten ist. Kupferoxydammoniakzelluloselösungen zeigen die gleichen Ammoniaktensionen wie gleichkonzentriertes Kupferoxydammoniak; beide Lösungen sind optisch inhomogen. Die Viskosität von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen hängt ab von der Vorbehandlung der Zellulose, von der gelösten Menge Zellulose und vom Alter der Lösung. Alkalien fällen ein weniger stark abgebautes Produkt als Säuren, worauf die Vorteile des Verspinnens in alkalischen Medien beruhen. Neutralsalze, auch in ammoniakalischer Lösung, fällen fast reine, kupferarme bzw. kupferfreie Zellulose. Sauerstoff wird gierig absorbiert, wobei die Viskosität außerordentlich stark zurückgeht und eine abgebaute Oxyzellulose von geringer Festigkeit beim Verspinnen sich ergibt. Durch Dialyse gegen Ammoniak läßt sich eine kupferne Gelatine gewinnen, die beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum ein in Ammoniak unlösliches Pulver mit 69,4% Zellulose und 30,6% $Cu(OH)_2$ (molekulares Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : Cu(OH)_2 = 1 : 0,73$) ergibt. Formaldehyd fällt ein in Ammoniak lösliches graublaues Pulver mit 62% Zellulose. Alkohol fällt ein Gemisch von Zellulose und entwässertem, schwarzem Kupferoxyd, das nicht mehr in Ammoniak gelöst werden kann. — Im Hinblick auf die Herstellung und Eigenschaften der Kupferoxydammoniakzelluloselösungen dürfte der Lösungsprozeß als Kolloidvorgang angesprochen werden können, der kolloidale Anteil des Kupferoxydammoniaks tritt mit dem Kolloid „Zellulose" zu einer in Ammoniak löslichen Adsorptionsverbindung zusammen. — Diese Anschauung gibt eine Erklärung für die Vorgänge bei der Quellung der Zellulose und dem Verhalten von Kupferoxydammoniakzellulose gegenüber Spuren und größeren Mengen von Alkalien, gegenüber Neutralsalzen und Alkohol, sowie eine Aufklärung über die fehlenden stöchiometrischen Beziehungen zwischen Kupfer und Zellulose beim Lösungs- und Fällungsvorgang. (Chem. Ztg.)

R. Herzog, **Zur Kenntnis der neueren Azetatseide**. (Chem.-Ztg. 1910, S. 347.)

1. **Mikroskopisches Verhalten.** Die Einzelfaser ist unter dem Mikroskop gleichmäßig walzenförmig, nur stellenweise sind mehr oder weniger beulenartige Verbreiterungen zu beobachten. Die Faserbreite (in Wasser gemessen) beträgt im Mittel 42,3 μ, die Gleichmäßigkeit in der Breite ist auffallend groß, auch die [illegible] ist ziemlich gleichmäßig. In Wasser zeigen die Azetatseidenfasern keine meßbare Quellung, während die übrigen Kunstseiden stark quellungsfähig sind. Die Faserquerschnitte erscheinen oval bis kreisrund mit relativ großen Einkerbungen, während Collodiumseiden die Leisten- und Schlauchformenbildungen zeigen.

2. **Gleichmäßigkeit des Verhaltens.** Äußerlich ist die Azetatseide von den Kollodiumseiden nicht zu unterscheiden. In allen Fällen erscheinen [illegible], durch mehr oder weniger häufige Verunreinigungen gestörte Netzstrukturen, die Muscheln der Nitroseiden sind langgestreckt.

3. **Dichte.** Mittels des Pyknometers wurde die Dichte der Faser zu 1,261 ermittelt, als Immersionsflüssigkeit diente Petroleum. Nach **Herzfeld** besitzt echte Seide eine Dichte von 1,36, künstliche Seide (aus Zellulose) eine solche von 1,50 bis 1,53, danach kommt der Azetatseide unter allen Seidenfasern die geringste Dichte zu.

4. **Festigkeit.** Für andere Seiden gibt **Herzog** folgende Zahlen (Festigkeit in kg für 1 qmm Querschnitt):

	trocken	feucht
Echte Seide	37,0	37,8
Chardonnet-Seide	17,0	2,2
Lehner-Seide	16,9	1,[illegible]
Zellulose-Seide	19,1	3,2
Gelatine-Seide	6,6	[illegible]
Dagegen fand Autor bei Azetat-Seide	[illegible] 22	5,8

Wenn also auch die Azetatseide keine erhebliche Veränderung im Wasser (Quellung) erleidet, tritt doch in feuchtem Zustand eine erhebliche Festigkeitsverminderung auf, immerhin ist die Azetatseide unter den Kunstseiden im feuchten Zustande am festesten. Die Elastizität (Bruchdehnung) der Azetatseide betrug sowohl im trockenen als im feuchten Zustande [illegible]%.

5. **Mikrochemisches Verhalten.** Jod und Schwefelsäure, sowie Chlorzinkjod färben gelb, Eisessig löst rasch, Kupferoxydammoniak bewirkt schwache Aufquellung ohne Lösung. — Azetatseide (in einem Faserbüschel entzündet) verbrennt sehr rasch und hinterläßt einen kohlig-blasigen Rückstand; die Verbrennungsgase riechen unangenehm, besitzen aber nicht den für tierische Fasern charakteristischen Geruch nach verbrannten Federn.

6. **Optisches Verhalten.** Die Azetatseide besitzt eine nur schwache spezifische Doppelbrechung, sie steht in dieser Hinsicht zwischen der noch schwächer brechenden Gelatineseide und der stärker brechenden Zelluloseseide; zwischen gekreuzten Nicols treten nur die niedersten Farben (grau) der ersten Ordnung auf. Die längere Achse der zu der Längsrichtung der Fasern wirksamen optischen Elastizitätsellipse (Rand- und Flächenteile der Fasern) steht senkrecht zur Faserlängsrichtung. Mit Kongorot gefärbte Fasern zeigen keinen Dichroismus.

7. **Lichtbrechungsvermögen.** Während die übrigen Kunstseiden wesentlich stärker lichtbrechend sind als die Einbettungsflüssigkeit Glyzerin, ist dies bei Azetatseide nicht der Fall. Azetatseide wird in Glyzerin glasig und hebt sich daher nur sehr wenig von dem Untergrunde des mikroskopischen Gesichtsfeldes ab. In der mittleren Lichtbrechung stimmt die Azetatseide ungefähr mit Zitronenöl überein ([illegible] 1,476, [illegible]). Demzufolge verschwinden in Zitronenöl ein-

Digitized by Google

gebetteten Fasern nahezu völlig. Die beiden in der Längsrichtung der Azetatseide zur Wirkung kommenden Hauptlichtbrechungskoeffizienten weichen nur unerheblich voneinander ab (1,4748 — 1,4790 bezogen auf die Na-Linie). —s

P. Rasch, Kunstseide. (Mitt. Seewesen, Heft 11, 1911.)

Die verschiedenen Arten Kunstseide werden kurz erwähnt. Als Unterscheidungsmerkmal gegenüber der Naturseide wird der Geruch beim Verbrennen angegeben: künstliche Seide entwickelt einen ähnlichen Geruch wie Baumwolle oder Papier, Naturseide einen Geruch wie verbranntes Haar.

Die nicht denitrierte Kollodium-Kunstseide wurde in der Artillerie verschiedener Staaten versucht; man erzeugte z. B. aus dem Gewebe Kordelstücke sowie Zwischenlagen zwischen Geschoß und Pulverladung (bei Einheitspatronen) und Schnüre zum Zusammenbinden der losen (ohne Sack) in die Patronenhülsen eingebrachten Pulverladungen, um die bei der Explosion oft mangelhaft verbrennenden und Rückstände ergebenden sonst verwendeten Stoffe (wie Rohseidenzeug, Filz, Karton, Spagat etc.) zu ersetzen. Kordelstücke, Schnüre usw. aus nicht denitrierter Kunstseide können wegen ihrer großen Feuergefährlichkeit naturgemäß nur bei solchen Pulverladungen Verwendung finden, die in Metallpatronenhülsen enthalten zur Verwendung gelangen. —s.

Berichte über Linoleum, Linoxyn usw.

(Zusammengestellt von Dipl.-Ing. Felix Fritz.)

E. Gallinstein, Die Fabrikation des Linoleums. (Gummi-Ind. III Nr. 11 [1910].)

In den Linoleumfabriken wird das mit Sikkativ gekochte Leinöl zur Umwandlung in Linoxyn in die Oxydierhäuser gebracht. Das sind große hohe Schuppen, in denen Nesselbahnen von 90 cm Breite dicht nebeneinander senkrecht aufgespannt sind. Alle 24 Stunden wird der Firnis aus großen hochstehenden Behältern auf die Nesselgewebe geleitet und fließt langsam an den Bahnen herunter. Die auf 30° geheizten Oxydierhäuser haben zum Teil Glaswände, um dem Sonnenlicht Zutritt zu schaffen. Wenn die Nesselbahnen nach drei Monaten auf beiden Seiten 3 cm stark geworden sind, werden sie herausgenommen und durch neue ersetzt. Das einzig brauchbare Schnelloxydationsverfahren soll Taylor-Parnacotte (anstatt Parnacott) geliefert haben. Nach diesem wird in das mittels Dampfschlangen gekochte Leinöl heiße Luft eingeblasen und dadurch die Oxydationszeit von fünf Monaten auf einen Tag herabgesetzt. Das nach Taylor hergestellte Linoxyn hat eine größere Aufnahmefähigkeit für Korkmehl und liefert ein billigeres Produkt als das Walton'sche Linoxyn, welches letztere aber, da es älter sein soll, eine dauerhaftere Ware ergeben soll. Im Zementierhaus wird das Linoxyn gemahlen und mit einem Zusatz von Kaurikopal, Gummikopal oder Kolophonium, welcher als Bindemittel dient, zugleich aber die Geschmeidigkeit und den Glanz des Produktes erhöht, versehen. Der erhaltene Linoleumzement wird mit Korkmehl zu etwa gleichen Teilen unter Beigabe der gewünschten Farbe durch ein ganzes System von Mischmaschinen innig vermischt. Die Linoleummasse gelangt zwischen die auf 140 bis 150° geheizten Arbeitswalzen eines großen Kalanders, um auf das Jutegewebe gepreßt zu werden, und durchläuft dann zwei stählerne Polierwalzen, um darauf den Kalander nach dem Passieren einer Kühlvorrichtung in 2 bezw. 3 m Breite und 150 m langen Stücken zu verlassen. Grundiermaschinen geben auf der Rückseite einen Anstrich von rotem Firnis, worauf das Linoleum schließlich in großen mit Hängegerüsten ausgestatteten Schuppen längere Zeit getrocknet wird. Weiter ist die Fabrikation des Granit-, Moiré- und Inlaidlinoleums und die Herstellung von Linkrusta besprochen worden.

J. Perdillan, Herstellung von Metallresinaten. (Seifensieder-Ztg. [Augsburg] XXXVI, Nrn. 42, 43, 44, 45 und 46 [1909].)

Zollamtliches. (Chem. Rev. XVII 215 [1910].) Auskunft 481/10. Tarifnr. 343. Serin-Oel. Zollsatz 25 Mk. für 1 dz.

Das Serin-Oel ist eine bräunliche, etwas dickflüssige, schwach nach Terpentin riechende Masse. Es besteht nach dem Gutachten eines vereideten Chemikers in Linoxyn, dem Harz zugesetzt ist. Die Ware kennzeichnet sich als Linoleumzement und ist wie Oelzement zu verzollen. Verwendungszweck: Herstellung von Linoleum. Herstellungsland England. (Bremen 25. VI. 10.)

Billiger Linoleumkitt. (Gummiztg. XXV, 35 [1910].)

Es werden 70 g Kolophonium geschmolzen und zur heißen Masse 10—12 g Rizinusöl und 13—14 g 40prozentiger Spiritus hinzugefügt. Bei eingerissenen Stellen soll der Kitt in den Riß gestrichen und die gerissene Stelle gut zusammengedrückt werden. Löcher sollen einfach verschmiert werden. Die gekitteten Stellen müssen mit einer Farbe, wie sie das Linoleum besitzt, überstrichen werden. Der Kitt soll durch schnelles Erstarren, Härte und Haftfähigkeit ausgezeichnet sein.

F. Fritz, Zur Analyse des Linoleums. (Chem. Rev. XVII, 126—127 [1910].)

Es wird dargelegt, daß das Verfahren von Ulzer und Baderle zur Analyse von Linoleum, welches darin besteht, das gut zerkleinerte Linoleum mit Benzol bei 150° im Druckrohr zu erhitzen, um den Linoleumzement zu lösen und ihn dann von den Mineralstoffen und Korkmehl zu trennen, wahrscheinlich ungenaue Resultate ergibt, da wahrscheinlich ein gewisser Prozentteil Linoleumzement bei der Korksubstanz verbleibt. Die Ausarbeitung eines Verfahrens zum Trennen der zur Erzeugung von Linoleumzement verwendeten Ausgangsstoffe Linoxyn, Kolophonium und Kaurikopal wird für wünschenswert erachtet.

F. Fritz, Feuersicheres Linoleum. (Chem. Rev. XVII, 187 [1910].)

Das Linoleum soll nicht unverbrennbar sein, sondern nur die Weiterverbreitung von Feuer verhindern. Ein Zusatz von Natriumbikarbonat bewährt sich für diesen Zweck bestens, ohne daß schädliche Einwirkungen bemerkt werden konnten. Eine Mischung aus 20 kg Korkmehl, 17 kg Linoleumzement, 4 kg Natriumbikarbonat und 1 kg Ocker wird empfohlen.

J. Desalme, Theorie über das Trocknen der Oele. (Rev. Chem. Ind. XX, Nr. 233 und Chem. Rev. XVII, 74—75 [1910].)

Die Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren des Leinöls werden durch den Sauerstoff der Luft in Peroxyde umgewandelt, wodurch das Oel völlig oxydiert wird. Den langsamen Verlauf der Reaktion kann man durch Zugabe von Terpentinöl, das an der Luft leicht Peroxyd bildet, beheben. Mangansalze erhöhen die Schnelligkeit und Energie des Prozesses, weil Spuren davon bei Gegenwart von Körpern, die wie Terpentinöl leicht Peroxyde bilden, als mineralisches Ferment wirken, dann aber wird in größeren Mengen benutzt ein Autoxydationsmittel im Leinöl abgegeben, ebenso wie die Eisensalze im geringen hilft. Besonders günstig auf die Entstehung der Peroxyde wirkt das Licht, besonders mit seinen ultravioletten Strahlen. Durch Zugabe von organischen Peroxyden zu Leinöl erhält man gut trocknende Oele ohne jede Metallbestandteile.

Roch, Trocknende Oele. (Zeitschr. f. angew. Chem. XXIV, 80—81 [1911].)

Die Sauerstoffaufnahme des Leinöls, die sog. Sauerstoffzahl, steht in einem ganz präzisen Verhältnis zur Jodzahl, d. h. zur Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen, indem je nach Leitung des Prozesses unter Anwendung verschieden wirkender Katalysatoren entweder 1 Atom (S.-Z. = 11, atomare Autoxydation im Sinne Engler-Weißbergs) oder aber 1 Mol Sauerstoff (S.-Z. = 22, molare Autoxydation) pro Doppelbindung aufgenommen wird. Genthes Autokatalysentheorie wird an der Hand dieser Arbeiten als unrichtig zurückgewiesen. Es sind beim Leinöltrockenprozeß streng zwei zwangläufig nacheinander verlaufende Phasen zu unterscheiden.

1. Phase
+ O
2. Phase
+ O

Die erste Phase führt zum labilen Peroxyd (S.-Z. = 22), die zweite zum stabilen Oxyd. Jeder der beiden Prozesse kann durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden, z. B. 1 durch Sn, Pb, Lack, 2 durch Co, Mn usw. Wird nur Prozeß 1 beschleunigt, so steigt die S.-Z. intermediär auf 22, um dann langsam spontan wieder zu sinken; der dabei frei werdende Sauerstoff bewirkt leicht eintretende partielle Verbrennung des Linoxyns (vgl. Selbstentzündung des in Haufen lagernden Linoxyns der Linoleumindustrie). Einen besseren Firnis erhält man demnach, wenn Prozeß 2 beschleunigt wird, den besten und raschest trocknenden schließlich durch Vereinigung zweier Katalysatoren, von denen der eine Phase 1, der andere Phase 2 beeinflußt. So wird die sonst unerklärliche Tatsache zur Selbstverständlichkeit, daß ein gemischter Blei-Manganfirnis wirklich rascher trocknet als ein einfacher Manganfirnis.

Meister, Ueber Jodzahlen des Linoxyns. (Chem. Rev. XVII, 260—262 [1910].)

Lewkowitsch gibt (Chem. Rev. IX, 31) als Jodzahl für festes Leinöl (Aluminiumleinöl) 52,2 an, während Meister 53,2 und 1[illegible] fand. Als Lösungsmittel für das Linoxyn wurde Eisessig benutzt; dabei wurde bemerkt, daß es desto schwerer darin löslich wird, je weiter der Trockenprozeß des Leinöls fortschreitet. Um die Jodzahlen in den verschiedenen Phasen des Trockenprozesses verfolgen zu können, wurde ein in etwa sechs Stunden trocknender mit 3% geschmolzenem Blei-Manganresinat bei 150° C hergestellter Leinölfirnis in dünner Schicht auf Glasplatten ausgebreitet. Die Bestimmung der Jodzahlen geschah nach der Hüblschen Methode.

	Firnis I	nach 1-stündig. Trocknen	nach 2-stündig. Trocknen	nach 3-stündig. Trocknen	nach 4-stündig. Trocknen	nach 5-stündig. Trocknen	nach 6-stündig. Trocknen
Jodzahl	153,8	131,6	105,0	73,9	47,3	26,0(?)	—
Gewichtszunahme in %	—	5,4	12,2	16,8	17,4	18,5	18,[illegible]

	Firnis II	nach 1-stündig. Trocknen	nach 2-stündig. Trocknen	nach 3-stündig. Trocknen	nach 4-stündig. Trocknen	nach 5-stündig. Trocknen	nach 6-stündig. Trocknen
Jodzahl	156,6	136,1	104,4	74,8	46,8	29(?)	—
Gewichtszunahme in %	—	5,1	12,0	16,2	17,4	18,0	18,4

Digitized by Google

Bücher-Besprechungen.

Die Chemie der Zellulose unter besonderer Berücksichtigung der Textil- und Zellstoff-Industrien von Professor Dr. **Carl G. Schwalbe** in Darmstadt. — Erste Hälfte. — Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin. 1910. — Preis M. 9.60.

In neuerer Zeit hat man mit großem Erfolg angefangen, durch Veredelung der Zellulosefasern auch die chemischen Eigenschaften zellulosehaltiger Pflanzenstoffe industriell auszunutzen; es sei an die Kunstseide-, Zelluloidfabrikation etc. erinnert. Da die Entwicklung bis jetzt noch fast ganz auf empirischer Grundlage beruht, so ist eine Erweiterung und Vertiefung der wissenschaftlichen Erkenntnis der Zellulosen nötig. Autor will im vorliegenden Werk zunächst das Tatsachenmaterial über die Chemie der Cellulosen zusammentragen und möglichst übersichtlich gruppieren. Die vorliegende erste Hälfte des Werkes umfaßt im wesentlichen die Betrachtung der Baumwollzellulose in ihrem Verhalten zu Reagentien und von Abkömmlingen der Baumwollzellulose: die Hydrat-, Hydro- und Oxyzellulosen. Die im Laufe dieses Jahres erscheinende zweite Hälfte wird außer den Celluloseestern, den Kapiteln über Abbau, Konstitution, die Besprechung der in der Natur vorkommenden Zellulosen der Hölzer, Bastfasern usw., deren wissenschaftliche und technische Aufschließung, endlich die Chemie der abscheidbaren Zellstoffarten, sowie einen Schlußabschnitt über analytische Methoden der Zellulosechemie enthalten. —s.

Zur Kenntnis der Zellulosearten, von Dr.-Ing. **Walter Schulz**. Nebst einem Vorwort von Prof. Dr. **Carl G. Schwalbe**. — Mit drei Abbildungen. — Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin 1911. — Preis M. 3.20.

Die im Laboratorium von Prof. Schwalbe an der techn. Hochschule in Darmstadt entstandene Experimentaluntersuchung zeigt in erfreulicher Weise, daß zellstoffchemische Arbeiten mehr und mehr auch in den wissenschaftlichen Laboratorien unserer Hochschulen gepflegt werden. Autor beschreibt zunächst die Ausführungsform für die Bestimmung des Reduktionsvermögens mit Fehling'scher Lösung nach dem von Schwalbe angegebenen und mehrfach verbesserten Verfahren. — Es werden sodann eine Reihe von wenig bekannten Abbauprodukten der Zellulose mit Hilfe vorwiegend chemischer Methoden so weit charakterisiert, daß ihre Unterscheidung leicht möglich ist; diese Untersuchung bezieht sich auf die Guignet-Zellulose, das Pergamentamyloid (von Flechsig) und die Azidzellulose (von [illegible]). — Im letzten Teil der Arbeit sind eine Reihe chemisch-physikalischer Untersuchungsmethoden auf ihre Verwendbarkeit für die chemische Charakterisierung von Zellstoffarten geprüft worden; es werden hierzu die „Hydrolysierzahlen" empfohlen, welche das erstrebte Ziel erreichen lassen, sofern zu der Bestimmung der Hydrolysiergeschwindigkeit eine Reinigung des Untersuchungsmaterials durch Kochen mit Sodalösung unter Druck oder durch salpetrige Säure und Alkali vorgenommen wird. —s.

Ueber Bestimmungsmethoden der Zellulose. Von Dr.-Ing. **Max Renker**. — Zweite Auflage. — Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin 1910. — Preis M. 2.80. — (Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker Heft 1.)

Für die zahlreichen Industrien, welche sich mit der Verarbeitung von Zellulose oder zellulosehaltigen Materialien beschäftigen, ist die Frage nach einer schnellen und genauen Bestimmungsmethode der Zellulose von erheblichem Interesse, da es auf diese Weise möglich ist, die Qualität des Rohmaterials wie auch der erzeugten Produkte zu kontrollieren, ferner durch Vergleich der zu erhaltenden (gewissermaßen theoretischen) Menge an Zellulose mit der durch die technischen Aufschließungs- und Bleichprozesse im großen erzielten Ausbeute Rückschlüsse auf Verbesserungsfähigkeit dieser Verfahren zu ziehen, endlich um die praktische Bedeutung neuer Faserarten zu prüfen. — Die vorzügliche Arbeit von Dr. Renker, welche die verschiedenen Bestimmungsmethoden genau schildert und kritisch bespricht, wurde vom Verein der Zellstoff- und Papierchemiker seiner Zeit dadurch ausgezeichnet, daß sie als erstes Heft der Vereinsschriften publiziert wurde; sie liegt nunmehr schon in zweiter verbesserter Auflage vor. —s.

Literatur der Zellstoff- und Papier-Chemie und der Papier-Technik im Jahre 1909. In Auszügen dargestellt von Prof. Dr. **Carl G. Schwalbe** und Ing. **Alfred Lutz**. — Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin 1911. — Preis M. 3.—. (Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker Heft 5.)

Die „Literaturberichte" werden heftweise ausgegeben, gelangen aber als Hefte nur in die Hände der Mitglieder des Vereins der Zellstoffchemiker; am Schlusse eines Jahrgangs werden die Einzelhefte zusammengebunden und sind dann im Buchhandel zu haben; der vorliegende Band (Referate für 1909), der jetzt zur Ausgabe gelangt ist, umfaßt zwölf Hefte mit Auszügen aus der Literatur der Zellstoff- und Papierchemie (von Prof. Dr. Schwalbe bearbeitet), sowie vier Hefte mit Patentrundschau über den maschinellen Teil der Zellstoff- und Papierfabrikation (von Ingenieur Lutz bearbeitet). Jedem der beiden Teile sind Autoren- und Sachregister beigegeben. —s.

Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden von **Prof. Dr. Alois Herzog**, Abteilungsvorsteher an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie zu Sorau in N.-L. — Verlag von Theodor Steinkopff in Dresden. 1910. — Preis M. 3.—

Bei der eingehenden wissenschaftlich-technischen Bestimmung der Seidenfasern kommen folgende Untersuchungsmethoden in Frage:

I. Die mikroskopische Prüfung,
II. Mikro- und makrochemische Reaktionen,
III. Die Erforschung der optischen Verhältnisse (spezifischer Doppelbrechung, Dichroismus, Lichtbrechungsexponenten) und
IV. die Prüfung mittels des Ultramikroskopes von Siedentopf-Zsigmondy.

Nur durch das gleichzeitige Zusammenfassen der Befunde nach allen vier Richtungen gelangt man zu brauchbaren Ergebnissen.

Was die mikroskopische Untersuchung betrifft, so hat Autor in seinem früheren Werk „Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigsten Faserstoffe" bereits ausführliche Angaben über die zur Ausführung mikroskopischer Arbeiten erforderlichen Einrichtungen gemacht. Bei der Prüfung selbst sind zu berücksichtigen:

1. Die äußere Form der Einzelfasern, charakteristisch in der Längs- und Queransicht;
2. besondere Inhaltsbestandteile (wie fibrilläre Streifungen, Querunebenheiten usw.);
3. das Aussehen der [illegible] der Einzelfasern;
4. vorhandene Verunreinigungen (Gasblasen, feste Partikelchen);
5. die Dimensionen der Einzelfasern.

In tabellarischen Zusammenstellungen werden die mikroskopischen Merkmale der natürlichen und künstlichen Seiden mitgeteilt; besonders schön und instruktiv sind 24 Originalmikrophotogramme von Natur- und Kunst-Seiden. Ueber die Herstellung von Faserquerschnitten, über [illegible] Verunreinigungen, Quellung in Wasser sowie über Dicke beziehentlich Breite der Seidenfasern werden eingehende Mitteilungen gemacht.

Im Abschnitt II (Chemische Prüfung) wird die Herstellung der zur Untersuchung nötigen Reagenzien mitgeteilt, weiterhin finden wir eine Tabelle über die wichtigsten chemisch-physikalischen Reaktionen der natürlichen und künstlichen Seiden.

Abschnitt III (Optische Untersuchungsmethoden) gliedert sich in die beiden Unterabschnitte a) Prüfung im polarisierten Licht und b) Lichtbrechungsvermögen. Für die technische Untersuchung im Polarisationsmikroskop hat die spezifische Doppelbrechung, wie sie sich in der Längsansicht der Fasern zu erkennen gibt, Interesse; es werden daher die für die wichtigsten Seidenfasergruppen charakteristischen Polarisationserscheinungen beschrieben, meist nach eigenen Originaluntersuchungen des Autors. Eingehende Berücksichtigung finden auch der Dichroismus, d. i. die Eigenschaft mancher Fasern, nach vorheriger Färbung mit entsprechenden Farbstoffen beim Hin- und Herdrehen über dem Objekttischchen des Polarisationsmikroskops eine sehr deutliche Farbenänderung zu zeigen; dieser Dichroismus ist bei den künstlichen Seiden (jedoch abgesehen von der Acetat- und der Gelatineseide) stets deutlich erkennbar, während die natürlichen Seiden keinen oder wenigstens keinen nennenswerten Dichroismus zeigen.

Mit besonderer Sorgfalt ist das Lichtbrechungsvermögen der in Betracht kommenden Fasern experimentell untersucht und beschrieben.

Im IV. Abschnitt (Ultramikroskopie) teilt Prof. Herzog seine Untersuchungen mit, welche derselbe auf diesem neuen Gebiete angestellt hat. Die von H. Siedentopf eingeführte Untersuchungsmethode, welche in scharfsinniger Weise das Prinzip der Dunkelfeldbeleuchtung verwertet, gestattet bekanntlich die sichtbarmachende Kraft des Mikroskopes derart zu steigern, daß es bei Ultramikronen, d. h. Teilchen von nur 0,1 bis 0,006 μ mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Nachdem bereits von anderen Forschern, besonders von Gaidukow Prüfungen der wichtigsten Faserstoffe mit dem Ultramikroskop vorgenommen worden waren, hat Autor solche für Kunst- und Naturseiden mit besonderer Rücksicht auf eventuelle Verwendbarkeit bei der analytischen Bestimmung dieser Faserstoffe mit großer Exaktheit durchgeführt und eingehend beschrieben, sowie die Ultrastrukturen in vergrößerten Abbildungen wiedergegeben.

Den Schluß des wertvollen Buches bilden zwei für den Anfänger bestimmte analytische Bestimmungsschlüssel, welche einerseits die optischen Eigenschaften, andererseits die mikroskopisch-chemischen Merkmale der Seiden berücksichtigen. —s.

Zollhandbuch für die Gummibranche. Ein Verzeichnis der Zollsätze für Gummi-, Guttapercha-, Asbest- und Zelluloidwaren, Treibriemen, chirurgische und technische Artikel, Kabel usw. in den wichtigsten Ländern der Erde. — Zusammengestellt von A. [illegible]. — Berlin 1910, Verlag der Union deutsche Verlagsgesellschaft. — Preis M. 8.—, geb. M. 9.—

Das gesamte Material ist nach Weltteilen und innerhalb dieser alphabetisch nach Ländern geordnet. Für die einzelnen Positionen sind im allgemeinen folgende sechs Gruppen gebildet worden: Kautschuk und Kautschukwaren, Asbest und Asbestwaren, Zelluloid und Zelluloidwaren, Wachstuch und Linoleum, [illegible] Papiermaché. Innerhalb jeder dieser sechs Gruppen folgen sich dann die Tarifpositionen ihrer Nummer nach. Als Zollsätze sind durchgängig die Vertragssätze und bezw.

Digitized by Google

Mindesttarifsätze eingestellt. — Es war sicher eine mühsame Arbeit, für über 40 Staaten das Material zusammenzustellen; alle Importeure und Exporteure der in Betracht kommenden Waren werden für das Zollhandbuch sehr dankbar sein. —s.

Patent-Bericht.

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch
(Patentklasse 8 d)

D. R.-Patent Nr. 2[illegible]320 vom 9. 4. 1909. Richard Holthoff in Radberg bei Köln. Verfahren zur Herstellung von Linkrusta. Die Erfindung bezweckt die Herstellung einer streifenförmig gemusterten mehrfarbigen Linkrusta. Um dies zu erzielen, wird die Linkrustamasse den Kalanderwalzen in verschiedenen Farben nebeneinanderliegend zugeführt. Hierbei werden die einzelnen verschieden gefärbten Linkrustamassen durch Stege, die auf dem Auftragetisch der Masse ruhen und deren Zungen bis in den Kalandermund reichen, voneinander getrennt gehalten. Die Zuführung der Linkrustamasse muß in der Weise geschehen, daß mehr Masse zugeführt wird, als für die Ausprägung der reliefierten Ware erforderlich ist. Um zu verhindern, daß sich die auf den Präge- und Kalanderwalzen befindliche Masse an den Berührungsstellen der verschiedenen Farben durcheinander mengt und dadurch die scharfe Trennungslinie der verschiedenen Farben verwischt, werden zwischen die beiden Walzen Stege eingeführt, die sich dem Umfange beider Walzen anschließen und die verschieden gefärbten Linkrustamassen auch an dieser Stelle getrennt voneinander halten. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]12. M. C. H. Snell in England. Vorrichtung zum ununterbrochenen Aufdrucken gleicher Muster auf Linoleum u. dgl. mit Hilfe mehrerer Klischees. Bei jeder Umdrehung oder bestimmten Teildrehung der Arbeitswelle wird von den verschiedenen Klischees, welche das aufzudruckende Muster enthalten, nur ein Klischee auf das Linoleum gedruckt, während die übrigen angehoben sind. Der intermittierende Vorschub des Linoleums wird derart geregelt, daß unter das jeweilig arbeitende Klischee derjenige Teil des Linoleums gebracht wird, der unmittelbar auf das Stück folgt, welches von dem vorhergehenden Klischee bedruckt wurde. Die Klischees 1 sind an Ständern 2 geführt und werden durch Hebel 3 bewegt, die mit dem einen Arm zwischen Anschläge 4 an den Zugstangen 5 greifen, während der andere Arm an einer Stange 6 befestigt ist, die durch ein Getriebe in ihrer Längsrichtung verschoben werden kann. An den Stangen 5 greifen Zugstangen 7 an, die mit Hebeln 8 verbunden sind, welche an verschiebbaren Stangen 9 befestigt sind. Solche Stangen 9 sind für jeden Klischeeantrieb besonders vorgesehen und werden mittels Kurvenscheiben 10 und Hebel 11 bewegt. Verschieben sich die Stangen 6 nach links, dann werden die Zugstangen 5 derart um ihren Drehzapfen an dem Klischee gedreht, daß die Hebel 3 außer Eingriff mit den Anschlägen 4 kommen und das entsprechende Klischee außer Wirkung gesetzt ist. Je nach dem, zu welchem Zeitpunkte die verschiedenen Klischees arbeiten sollen, werden entsprechend gestaltete Kurvenscheiben 10 angeordnet. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22)

D. R.-Patent Nr. 232405 vom 27. 2. 10. Edward Halford Strange in Staple Inn, Grafschaft London, und Edmund [illegible] Bursell in [illegible], West London. Verfahren zur Herstellung von Firnis durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillaten von Petroleum oder Ölschiefern. Man nimmt die Erhitzung mit einer erheblich geringeren als der üblichen Menge Lösungsmittel unter einem 1 Atmosphäre nicht überschreitenden Druck vor und stellt gleichzeitig durch [illegible] Abtreiben des Lösungsmittels eine möglichst konzentrierte Kopallösung her, die man durch Zusatz von Terpentinöl bei geeigneter niedriger Temperatur in Terpentinfirnis überführt. K.

D. R.-Patent Nr. 232[illegible] vom 23. 3. 1909. K[illegible] in Karlsruhe. Färbender Lack für Metalle und ähnliche Stoffe. Zwecks Herstellung des Lacks werden zu gebräuchlichen Spiritus- oder Terpentin- oder fetten Lacken die Salze organischer, Farbstoff bildender Basen (Anilin) und zugleich deren Oxydationsmittel (Natriumchlorat) oder Schwefel oder Schwefelverbindungen, die auch in Alkohol oder Äther, Terpentin oder Anilinöl löslich sind, zugesetzt, sodaß zugleich mit dem Trocknen des Lackes auch die Oxydation bezw. das Schwefeln des Farbstoff bildenden Körpers vor sich geht. Die mit derartigen Lacken hergestellten Färbungen sind transparent und haften fest. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr. 232373 vom 15. März 1910. Alexander [illegible] in Berlin. Vorrichtung zum Drallgeben von Kunstseide. Die Vorrichtung ist derartig eingerichtet, daß die zu [illegible] über ständig im Trog gelagerte Walzen geschlungen werden können, die aber nicht aus der Flüssigkeit behufs Bewegung der Strähne herausgehoben werden. Die Bewegung der Strähne geschieht vielmehr durch ein bewegliches Walzenpaar, durch das die Strähne hindurchgehen und das derart in einem Pendel gelagert ist, daß es bei der einen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfaßt und über die fest gelagerten Walzen zieht, während bei der anderen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne unbeeinflußt bleiben. K.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha)
(Patentklasse 39a und b).

D. R.-Patent Nr. 232382 vom 16. 4. 09. Henry Dugay und Victor Braun in Paris. Verfahren zur Herstellung von Gummigegenständen aus gelochten Gummiplatten. Zur Herstellung einer der Gegenstände aus gelochten Gummiplatten werden Platten verwendet, welche in ihrer Masse selbst ein zersetzbares Mittel enthalten, oder es wird in die Lochungen das Aufblähmittel eingebracht. Bei der Vulkanisation der geformten Gegenstände sammeln sich infolge der Anordnung der Hohlräume die Gase, welche sich unter der Einwirkung der Hitze entwickeln, ausschließlich in den Hohlräumen, während der Kautschuk, welcher die Hohlräume voneinander trennt, dicht ist, anstatt schwammig zu sein. H.

D. R.-Patent Nr. 232595 vom 19. 4. 10. Firma [illegible] in Nordhausen. Verfahren zum Überziehen der Innenwandung von Schläuchen mit einer gegen Öl, Benzin und Petroleum widerstandsfähigen Masse. In das obere und untere Ende des rund gearbeiteten Schlauches werden Hülsen eingesetzt, deren Wandstärke gleich der Dicke des herzustellenden Überzuges ist. Die eine Hülse wird nun durch einen Stopfen verschlossen und in den Schlauch das vorher rechnerisch bestimmte und abgewogene Quantum dickflüssiger Masse eingegossen. Der Schlauch wird dann in wagerechter Lage um seine Achse in Umdrehung versetzt, wodurch sich die flüssige Masse im Schlauch gleichmäßig verteilt, zu den Wandungen herumfließt und dort im allmählichen Erstarren infolge der Zentrifugalkraft eine vollkommen gleichmäßige, dichte und elastische Schicht bildet. Die an beiden Schlauchenden eingesetzten Hülsen verhindern die Masse am Ausfließen bezw. lassen nur den etwaigen Überschuß entweichen. H.

D. R.-Patent Nr. 232[illegible] vom 10. [illegible] 10. Gesellschaft für Patentverwertung m. b. H. in Gotha. Verfahren zur Herstellung von Gummistoff oder künstlichem Leder. Es ist bekannt, [illegible] oder Seidenfasern zu dünnen, lockeren Vließen zu verarbeiten und diese sodann in entsprechender Zahl zwischen Preßwalzen hindurchzuführen, wobei zwischen die Vließe gummierte Gummilösung gebracht wird, die die Vließe miteinander verbindet und sie vollständig durchtränkt. Nach dem vorliegenden Verfahren wird innerhalb desselben Arbeitsvorganges der Stoff auf einer oder auf beiden Seiten mit einer dünnen Zellstoffschicht bekleidet, die gegebenenfalls gleich entsprechend gefärbt wird, so daß dem herzustellenden Stoff ohne besondere Färbung die gewünschte Farbe gegeben wird. K.

D. R.-Patent Nr. 233[illegible] vom 7. 5. 09. Thomas Gare in New Brighton. Schlauchpresse zur Herstellung von Gummiwaren aus Abfall- oder aus Rohgummi mit einer in einem Gehäuse drehenden Schnecke und mit an der Austrittsseite des Gehäuses angeordneter [illegible]. In dem am hinteren Ende mit einem Fülltrichter d versehenen zylindrischen Gehäuse a, das auf seinem Umfang kleine Oeffnungen f besitzt, ist die Schnecke c drehbar gelagert. Diese kann, wie in dem rechtsseitigen Teil der Zeichnung, massiv oder, wie in dem linksseitigen Teil dargestellt ist, hohl ausgeführt und in letzterem Falle mit Oeffnungen h versehen werden. Das Längsprofil des Windungskanals l der Schnecke c oder zweckmäßigerweise auch dem Auslauf hin zu Steigung zunimmt. Ist der Erfindung gemäß dem [illegible] Querschnitt des darzustellenden Gegenstandes gleich oder [illegible] bis immer

Digitized by Google

mehr. Da die Schnecke s ist am Auslaufende da, wo ihr Gewinde endigt, ein sich mit der Schnecke drehendes und in die Richtung der Schneckenachse übergehendes Rohr w angeschlossen, das wie dargestellt, w bei mit seinem Ende exzentrisch zur Schnecke s im Gehäuse g drehbar gelagert ist und w das Austrittsrohr bildet oder in ein besonderes Austrittsrohr mündet. Dieses Rohr w liegt zweckmäßig in der Heizvorrichtung g. H

D. R. Patent Nr. 233[illegible] vom 12. 3. 09. Fabriks Aktiebolaget [illegible] in Stockholm. Verfahren zur Herstellung holzgemusterter Gegenstände aus Sägespänen, Torfmehl und anderen pulverförmigen als nebensächliches Erzeugnis ergebenden Stoffen. Zur Herstellung holzgemusterter Gegenstände aus Sägespänen, Torfmehl und anderen pulverförmigen als nebensächliches Erzeugnis ergebenden Stoffen mit Farbstoffen und trocknendes Öl enthaltenden Bindemitteln in Formen, wird das Pulver entsprechend dem gewünschten Muster in die Form gefüllt, worauf es in einer Plattenpresse unter hohem Druck und gleichzeitiger Erhitzung zusammengepreßt und bei Aufrechterhaltung des Preßdruckes langsam abgekühlt. H

Französisches Patent Nr. 420[illegible]. Société Vaugenat und Gagel in Frankreich. Maschine zum Vergolden, Gaufrieren oder Bedrucken von Kämmen oder ähnlichen Gegenständen. An der Trommel 1 ist die gravierte Druckplatte 2 auswechselbar befestigt und wird in der üblichen Weise auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Gegen die Trommel wird eine exzentrisch gelagerte Walze 3 durch einen Gewichtshebel 4 gepreßt, dessen Bewegung gegen die Trommel 1 durch einen verstellbaren Anschlag begrenzt wird. Das zu bearbeitende Werkstück 6 wird gegen einen auf der Trommel 1 sitzenden Anschlag 8 gelegt und die Trommel mittels des Hebels 7 gedreht. K.

Französisches Patent Nr. 420983. Société Anonyme Nouvelle l'Oyonnaxienne und Henri Léon de [illegible]. Maschine zur Herstellung dünner Bänder oder endloser Blätter aus plastischen Stoffen. In dem Gießbehälter 1 (Fig. 1) mit dem einstellbaren Streichmesser 2 befindet sich eine Walze 3, welche durch einen besonderen Antrieb gedreht wird. Ein dünnes Stahlband 4 legt sich mit der einen Längskante gegen die Walze 3 und mit der anderen gegen den endlosen Schichtträger 5, etwa einem Metallbande. Die Walze 3 gestattet die Herstellung einer gleichmäßig dicken Schicht, selbst wenn die Gießmasse (z. B. Kollodium) bis auf Linie 6—6 im Gießbehälter gesunken ist. Zur Herstellung besonders dünner Bänder stellt man das Messer 2 dicht an die Walze 3 und läßt diese mit einer geringeren Geschwindigkeit rotieren, als die Laufgeschwindigkeit des Bandes 5 beträgt. Der Schichtträger 5 (Fig. 2) läuft in einer Kammer 7, durch die warme Luft streicht. Das fertige Band wird nach der Abnahme vom Träger 5 über eine große Anzahl kleiner Walzen 8 in Schlangenwindungen geführt, um das Aufrollen der Ränder des Bandes zu verhindern. Diese Walzen befinden sich in einer Kammer 9, an die sich der Trockenraum 10 anschließt und in die warme Luft aus einem Kanal 11 eingeleitet wird. H

Fig. 1

Fig. 2

Amerikanisches Patent Nr. 975744. Alfred Brede in Leominster (Massachusetts). Herstellung von Schnallen. Schnallen werden aus einem Stück Zelluloid oder ähnlicher Masse ausgestanzt und teilweise derart umgeformt, daß die Schnallenzunge über den Bügel zu liegen kommt. In den Figuren ist die Gestalt des ausgestanzten Stückes gestrichelt, der fertigen Schnalle in vollen Linien dargestellt. Hiernach wird z. B. der Bügel a nach dem Befestigungsteil d zu eingebogen, so daß die Zunge c über dem Bügel a liegt, oder es wird die Zunge c aus zwei gebogenen Teilen d gebildet, die gerade gestreckt werden, so daß die Zunge entsprechend verlängert wird. H

Britisches Patent Nr. 1021/1910. Henry Ingle in [illegible]. Herstellung von zu Bodenbelägen, Isolationszwecken u. dgl. geeignetem Material. Man oxydiert ein Gemisch von Leinöl, Harz oder Harzpech und ein nicht oder halbtrocknendes Oel, wie Rizinusöl bei hoher Temperatur durch Luft. K.

Britisches Patent Nr. 1331/1910. Herbert Henry Turner in Brentford. Herstellung von Körpern aus Kautschukabfall, Ebonit, Vulkanit u. dgl. Das genannte Material wird in geeigneter Zerkleinerung der Einwirkung heißer Säuredämpfe (Phenol) in solchem Ueberschuß unterworfen, daß es gewalzt und wieder vulkanisiert werden kann. K

Britisches Patent Nr. 4980/1910. Felix Lilienfeld in Köln und Gustav Lange in Wesseling. Herstellung oder Behandlung von Glimmer. Beiden Seiten der Glimmerstücke werden Flächen so genähert, daß die Kohäsion zwischen dem Glimmer und den Flächen größer ist als diejenige zwischen den einzelnen Teilen des Glimmers, worauf man die Flächen voneinander entfernt, wodurch die Glimmerstücke gespalten werden. K

Britisches Patent Nr. 9465/1910. Edward Foster in Auckland. Isoliermasse für Dampfkessel und dgl. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Asbestfaser, vegetabilischem oder animalischem Oel, Alkali (Soda oder Pottasche) und Wasser. K

Britisches Patent Nr. [illegible]/1910. Wilhelm von der Heyden in Amsterdam. Herstellung eines elastischen kautschukähnlichen Produktes aus eiweißhaltigen Stoffen. Man bringt Fische in kaltes Wasser, kocht sie bei mäßiger Hitze (90—100° C.) annähernd 2 Stunden und filtriert die flüssigen Eiweißstoffe ab, worauf man diese Flüssigkeit eindampft. Es entsteht eine elastische Masse, die mit Formaldehyd behandelt, ein kautschukähnliches Produkt gibt. K

Britisches Patent Nr. 16456/1910. Pierre Joseph Lemaes in Vlaen-Tessche[illegible] in Belgien. Verfahren zum Reinigen von vulkanisiertem Gummi. Man löst den Gummi in heißem Terpineol, filtriert alsdann die verdünnte Lösung, worauf man nach Abscheidung der Kautschukbegleiter und Füllstoffe mittels verdünnter Sodalösung den Gummi durch Zusatz von Alkohol, Azeton oder dgl. fällt. K.

Britisches Patent Nr. 16756/1910. Anthony Kolthoff van den Berg in Sodlohn (Holland). Kautschukersatz. Man mischt 100 Teile chinesisches oder japanisches Holzöl und 11 Teile Harzöl innig miteinander und erhitzt diese Mischung auf etwa 260° C., bis sich eine elastische Masse bildet, die nach dem Erkalten die Elastizität und Widerstandsfähigkeit des Kautschuks aufweist. K.

Britisches Patent Nr. 25668/1909. Léon Clément Théophil Tessel und Georges Hall in Neuilly-sur-Seine. Herstellung elastischer Produkte und von Lack oder Firnisersatz. Man läßt Ammoniak, ein Amin oder mehrere Amine nacheinander auf die Reaktionsprodukte der Schwefelchlorhalogenide (z. B. Schwefelchlorür S_2Cl_2) mit fetten Oelen, oxydierten oder sulfurierten fetten Oelen, Fetten einwirken, eventuell in Gegenwart von diese Reaktion begünstigenden Substanzen (wie Natriumacetat). K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 13138 (zu Patent Nr. 406524.) Auguste Cénnard. Plastische Masse. Stärkehaltige Materialien wie (Eß-)Bohnen werden zerstampft und dann mit Hilfe von Essig in einen Brei übergeführt. Dieser wird getrocknet und endlich die entstehende trockene Masse zerkleinert und gesiebt. Mit einem Gemisch von wässeriger Gelatinelösung und einer

Google

Terpentinölharzlösung wird hierauf das erhaltene trockene Pulver gemischt und es entsteht nun eine sich nach verflüssigende Paste, die sich warm oder kalt formen läßt. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 13231 (zu Patent Nr. 416430) Arthur Eichengrün. Herstellung zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose. Als Lösungsmittel verwendet man Azetylentetrachlorid eventuell ein Gemisch mit Alkohol. K.

Französisches Patent Nr. 416656. The International Refrigerating Insulator Syndicate Limited. Verfahren zur Herstellung einer Wärmeschutzmasse. Man mischt Papierbrei mit verkohlten Holzspänen oder Schnitzeln. K.

Französisches Patent Nr. 416193. George Mairalle. Verfahren zur Herstellung [illegible] Masse. Man imprägniert Fasermaterial mit dem doppelten Gewicht Kautschuk oder Kautschuklösung und vulkanisiert das erhaltene feuchte Produkt nach dem Formen. K.

Französisches Patent Nr. 419 86. Anthony Rellkeras van der Burg. Kautschukersatz. Der Kautschukersatz wird durch Mischen von Holz- und Harzöl und Erhitzen des Gemisches hergestellt. K.

Französisches Patent Nr. 419660. Georges Reynaud. Herstellung von Kautschuk. Man behandelt Terpentinöl oder ein anderes ähnliches Oel mit verdünnter und sodann mit konzentrierterer Schwefelsäure, wodurch das Oel in eine elastische plastische Masse übergeht. Letztere wird mit Salzsäure gewaschen. Zweckmäßig setzt man zu dem Oel vor seiner Behandlung Kautschuk hinzu. K.

Französisches Patent Nr. 420041. Gaston Chandon de Briailles. Verfahren, um Zelluloid unentflammbar zu machen. Man behandelt das Zelluloid mit einem Reduktionsmittel z. B. Ammoniumhydrat, Ammoniak und Gelatine. K.

Französisches Patent Nr. 420090. Paul Guillaume Legrain. Mit Einlage versehener Kautschuk. Man verbindet ein elastisches Gewebe mit Kautschukblättern, indem man ersteres z. B. zwischen zwei solcher Blätter bringt und dann das Ganze vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 420156. Emile Ellsworth Bleadman. Masse zum Undurchlässigmachen poröser Körper. Man mischt 70% Kohlenwasserstoff, 20% Ozokerit, 6% Mineralöl und 5% pulverisierten Steatit. K.

Französisches Patent Nr. 420164. Jan G. Jurgens and Hermann Timpe. Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten. Man mischt die Eiweißstoffe mit einem Kohlehydrat (wie Stärke, Zellulosehydrat) in Gegenwart von Alkali, eventuell in Gegenwart eines Füllstoffes, und trocknet die erhaltene kompakte Masse. K.

Französisches Patent Nr. 420147. Henry Danner. Kinematographenfilms. Man überzieht die eine oder beide Seiten der Bänder aus Zelluloseazetat mit einer dünnen Zelluloidschicht. K.

Französisches Patent Nr. 420212. Jacques Nigre and Paul Charles Augustin Hallade. Mittel zum Unentflammbarmachen des Zelluloids u. dgl. Man mischt eine Zelluloidauflösung mit einer alkoholischen Chlormagnesiumlösung und unterwirft die sich bildende homogene Paste den üblichen Zelluloidverarbeitungsoperationen. Es entsteht ein unentzündliches Zelluloid, dessen Transparenz und Elastizität dem des gewöhnlichen Zelluloids nichts nachgibt. K.

Französisches Patent Nr. 420321. Henri Dugay and Victor Hussl. Herstellung von Gemischen aus Kautschuk und anderen plastischen Massen. Das Gemisch des Kautschuks mit anderen plastischen Massen (Zellulose [Viskose], Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi, Dextrin, Eiweiß) wird vulkanisiert, wodurch das Gemisch gegen Wasser beständig wird. K.

Französisches Patent Nr. 420543. Amandus Bartels. Herstellung einer durchscheinenden Masse. Kasein wird mit Wasser verrührt und die erhaltene absolut homogene Masse komprimiert man bei sehr hohem Druck. K.

Französisches Patent Nr. 420555. [illegible]. Herstellung eines Ersatzes für durchsichtige oder durchscheinende Körper. Man gießt Zelluloselösungen auf einer Fläche oder einer glatten oder gemusterten Unterlage aus, trocknet und entfernt die gebildeten Scheiben von der Form. Derartig hergestellte Scheiben können als Ersatz für Fensterscheiben in Automobilwagen u. dgl. Verwendung finden. K.

Französisches Patent Nr. 421010. Walter Cottrell Pardie and Alfred Williams. Herstellung von unentflammbarem Zelluloid. Man behandelt Zellulosenitrat (vor seiner Fällung oder Neutralisation) mit einer verdünnten oder konzentrierten Säure (Schwefelsäure oder Essigsäure) und mischt es mit Kampfer (Triphenylphosphat, Trikresylphosphat), Glyzerinderivaten und Oelen sowie mit geeigneten Füll- und Lösungsmitteln. K.

Französisches Patent Nr. 421383. Société des Colles et Gélatines Françaises. Umbildung der Gelatine in ein Produkt, das Eigenschaften besitzt, die es als plastische Masse verwendbar machen. Man behandelt Gelatine mit Härtemitteln (wie Formaldehyd, Phenole, Alkohole, Aluminiumsalze, Chromsalze, Tannin) und mit Substanzen, die das Erweichen herbeiführen, wie Zucker, Melasse, Glyzerin. K.

Französisches Patent Nr. 421428. Gaston Chandon de Briailles. Plastische Masse. Man bringt Gelatine oder dgl. eine Zeitlang in kaltes Wasser und schmilzt sie alsdann auf dem Wasserbade, worauf man ihr eventuell einen Farbstoff (Ocker, Elfenbeinschwarz) und Glyzerin sowie einen Stoff wie Zucker, Salze usw. zusetzt, der später beim Entfernen kleine Poren hinterläßt, die sich mit Luft anfüllen und dadurch die Masse elastisch machen. Die ganze teigige Masse wird geknetet, geformt und mit Formaldehyd oder dgl. [illegible] gehärtet. Dann werden die in der Masse enthaltenen löslichen Stoffe durch Behandeln mit Wasser oder Wasserdampf herausgelöst. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44039. Firma Rudolf Tirhihler & Söhne in Wien. Verfahren zum Färben von Gegenständen aus Knochen, Elfenbein, Horn, Leim, Holz, Horn u. dgl. Die zu färbenden Gegenstände werden der Einwirkung von Zuckerdämpfen ausgesetzt, die nach einiger Zeit eine Braunfärbung des Materials bewirken. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44319. Firma Tausig & Wolf in Wien. Verfahren zur Herstellung gedrechselter [illegible]. Die nach dem Schachteln ein- oder mehrmal farblos gefirnißten und getrockneten Waren werden in einem geschlossenen, indirekt oder von den direkt geheizten Flammen geheizten Trockenofen bei 100° oder nahe unterhalb dieser Temperatur 1 bis 24 Stunden erhitzt, zum Zwecke eine echte naturelle Farbe der Waren zu erhalten. Nach dem Abkühlen erfolgt das Schleifen und Polieren. K.

Schweizerisches Patent Nr. 18633. Eduard Georges Fuchsdorfer und Heinrich Alrodsand in Wien. Verfahren zur Herstellung eines elastischen Materials. Man trägt Stärke, am besten in fein verteiltem Zustande, in eine wässrige Chlormagnesiumlösung ein und erhitzt das Gemisch bis zum Platzen der Stärkezellen, d. h. bis zur Verkleisterung. Vorteilhaft ist ein Zusatz von Glyzerin. Nach Belieben kann man auch Farbstoffe zusetzen. Die erhaltene Masse nimmt nach dem Erkalten kautschukartige Beschaffenheit an. Will man die Masse als Füllung für Pneumatikreifen verwenden, so setzt man der Mischung Kork oder andere indifferente leichte Substanzen zu. K.

Amerikanisches Patent Nr. 972001. Elmer Ellsworth Blackmann in Lincoln. Masse. Eine zur Herstellung poröser oder unporöser Materialien aus Holz, Papier, Leder usw. und als Rostschutz geeignete Mischung erhält man durch Einbringen von Paraffin oder Mineralöl und gepulvertem Steatit in geschmolzenes Mineralwachs oder Paraffin und Mischen der durchgerührten erhaltenen Masse mit Naphtha. K.

Amerikanisches Patent Nr. 974298. Paul H. A. Lehr in Baltimore. Zellulose- oder Pyroxylinverbindung. Ein Gummiersatz wird in folgender Weise dargestellt: Man stellt eine Zellulose- oder Zelluloidlösung her und gibt zu dieser eine geringe Menge einer Schwefelchloroformlösung, rührt gut um und trocknet die aus dem resultierenden Produkt erhaltenen Körper bei gewöhnlicher Temperatur. K.

Amerikanisches Patent Nr. 984907. Heinrich Linerdugel in Feuerbach-Stuttgart. Herstellung plastischer Massen. Man verarbeitet faseriges Material (Holzbrei u. dgl.) mit Leim, Tannin (oder Aluminiumsalzen, Kaliumbichromat) und Glyzerin zu einer homogenen Masse, der man ein wenig Harz oder Kolophonium in alkalischer Lösung und Oel zusetzt. K.

D. R. P. 231676 vom 30. Januar 1910. Fritz Faber in Bremen. Verfahren zur Herstellung von Linienrastern für die Farbenphotographie unter Verwendung von Geweben aus bunten Kunstfäden, deren Schußfäden farblos sind. Die Erzeugung von Linienrastern für die Farbenphotographie aus Geweben oder Fäden aus Kunstseide ist bekannt. Bei diesem Verfahren macht es Schwierigkeiten, die Zwischenräume zwischen den einzelnen bunten Fäden so geschlossen zu bekommen, daß der fertige Raster keine durchsichtigen Lücken aufweist. Durch die vorliegende Erfindung sollen solche Lücken vermieden werden. Zu diesem Zwecke erzeugt man in bekannter Weise aus bunten Kunstfäden ein Gewebe, dessen Schußfäden farblos sind, und preßt es auf eine farblose ebene plastische Schicht auf. Hierbei quillt diese zwischen den z. B. abwechselnd rot und blau gefärbten Fäden hervor und kittet gleichzeitig das Gewebe an der Unterlage fest. Sodann entfernt man mittels eines Lösungsmittels den farblosen Schußfaden, dessen Material sich von dem der Kettenfäden durch leichte Löslichkeit unterscheiden muß und der überall frei gelegt wird, wo er obenauf liegt. Diese Arbeitsweise ist, abgesehen von dem Fall, wo die Schußfäden aus dem gleichen Stoffe bestehen wie die ebene Schicht, nötig, da bei dem jetzt folgenden Anfärben der von den Fäden nicht geschützten freiliegenden Schicht z. B. mit grüner Farbe, die sich mit denen der Kettenfäden additiv zu weiß ergänzt, die Schußfäden einen Teil der Schicht bedecken und so das Anfärben hindern würden. Im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren (britische Patentschrift Nr. 19368/1895) dient hier das die Zwischenräume der Fäden ausfüllende Befestigungsmittel zugleich als Filterelement im Raster. K.

Google

Wirtschaftliche Rundschau

Gerichtliche Gutachten der Berliner Handelsvertretungen. (Nachdr. verboten.) Sowohl von der Korporation der Kaufmannschaft wie von der Handelskammer werden von Zeit zu Zeit aus den erstatteten Gutachten über Handelslage manche mitgeteilt, die bei späteren Prozessen in der Regel als Norm angesehen werden und deshalb verdienen, zur Kenntnis der Interessenten gebracht zu werden.

Bei der Vereinbarung „Kontant Kasse mit 2½%" ist der Verkäufer berechtigt, Zahlung ohne Zielgewährung zu verlangen; sie bedeutet also nicht, daß dem Käufer ein Zahlungsziel von drei Monaten gewährt wird und nur gestattet wird, bei sofortiger Zahlung 2½% abzuziehen. Mangels Vereinbarung sind übliche Zahlungsbedingungen im Lederhandel diese: innerhalb 30 Tagen mit 2½% Skonto oder Nettozahlung mit drei Monaten Ziel. — Im Geschäftsverkehr mit Lederöl und Wachsstearinfabrikaten ist handelsgebräuchlich die Vereinbarung „30 Tage Kasse mit 2% Skonto" dahin zu verstehen, daß die Zahlungsfrist zu rechnen ist am Schlusse des Kalendermonats, in welchem die Ware zum Versand gelangt. Bei Feldbahnen der genannten Art gilt es als nicht handelsüblich, daß eine auf sukzessive Abruf in bedungenen Teilen nach der Bestimmung des Käufers selbst geteilt werden muß, es ist vielmehr der Verkäufer in der Regel ohne eine ausdrückliche Lieferzeit zu [illegible] berechtigt. — Unter der Voraussetzung, daß der Beklagte mit der Klägerin seit längerer Zeit in Geschäftsverbindung stand und von ihr Hirschhaare in Bündeln von einem Zentner und in Fässern zu 60 Pfund netto bezogen hat, bestand für ihn nicht die Pflicht, zu einer jedesmaligen Prüfung auf das Nettogewicht; sie bestand auch dann nicht, wenn weder auf den Fässern noch auf der Rechnung das Gewicht — das ja ohnehin nur brutto angegeben wäre — vermerkt war. In dem bezeichneten Falle besteht nach Handelsgebrauch für den Verkäufer die Pflicht, dem Käufer ein etwaiges Mindergewicht der Sendung zu vergüten. Rudermann.

Tarifierung von trockener Flockenzellulose. (Nachdr. verboten.) Ueber die Aufnahme von „Flockenzellulose trocken" in die Güterklasse II hatte sich in seiner letzten Sitzung der Unterausschuß zur Beratung der Gütertarife schlüssig zu machen. Flockenzellulose ist ein der Watte vergleichbares Erzeugnis, das durch Zerreißen oder Zerfasern dünner Blätter von Holzzellstoff hergestellt wird. Mit der Herstellung befassen sich gegenwärtig in Deutschland zwei Fabriken, die sich in Saarau in Schlesien und in Niederhausen (Frankfurt Main) befinden. Eine Fabrik in Schwarzenberg (Königreich Sachsen) hat die Fabrikation nach kurzer Zeit aufgegeben. Der Verkaufspreis der Flockenzellulose beträgt 50 bis 60 Mk. für 100 kg. Sie dient, wahrscheinlich mit Asbest vermischt, zur Herstellung von Filtermasse für Wein, Bier, Essig, Essenzen etc. und wird an Fabriken geliefert, die Filtrierapparate herstellen. Die Herstellung von Papier oder Pappe aus Flockenzellulose wäre möglich, jedoch zu kostspielig, da [illegible] trockenem Holzzellstoff in Papier- oder Pappenform 100 kg nur 25 Mk. kosten.

Die Flockenzellulose wird in Deutschland auf ziemlich weite Entfernungen hin versandt und auch ausgeführt. Als Empfangsländer sind Oesterreich-Ungarn, Dänemark, das europäische und asiatische Rußland hauptsächlich zu nennen.

Die Fabrik in Saarau hat vor Inkrafttreten des deutschen Staatsbahnwagenverbandes nach den damals geltenden Vorschriften bei Ueberfluß an Rungenwagen solche gestellt erhalten und jährlich 12 bis 14 Wagenladungen versandt. Seitdem gibt sie, weil ihr Rungenwagen nicht mehr gestellt werden und in gewöhnlichen offenen oder bedeckten Wagen Ladungen nicht gebildet werden können, nur Stückgutsendungen auf. Sie hatte im Vertrauen darauf, daß ihr auch künftig große offene Wagen gestellt werden würden, ihren Betrieb erweitert und fürchtet jetzt infolge der eingetretenen Frachtverteuerung eine empfindliche Schmälerung ihres Absatzes. Die Fabriken in Niederhausen und Schwarzenberg haben ihre Erzeugnisse von jeher nur als Stückgut oder mit der Post versandt.

Flockenzellulose fällt unter die Position „Holzstoff und Holzzellstoff trocken" des Spezialtarifs II und ist deshalb ohne Zuschlag in bedeckten Wagen zu befördern. Sie wird in Ballen von ½ bis 1½ cbm Größe versandt und dabei leicht gepreßt. Nach Angabe der Fabrik in Schwarzenberg beträgt das Gewicht für 1 cbm und die Verpackung etwa 40 kg, nach Angabe der Fabrik in Saarau 11 bis 52 kg. Durch stärkere Pressung würden sich höhere Gewichte erzielen lassen, wie die Fabrik in Schwarzenberg glaubt etwa 100 bis 120 kg, und bei starker hydraulischer Pressung bis auf 400 bis 150 kg für ein cbm gesteigert werden können. Eine stärkere Pressung, als die jetzt angenommen wird, ist indessen nicht angängig, da die Flockenzellulose dadurch die Fähigkeit verlieren würde, als Filter zu dienen. Die Fabrik in Saarau hat angeblich versucht, gepreßte Ware in den Handel zu bringen.

Als durchschnittliches Gewicht für ein cbm wird man zu höchstens 80 kg anzunehmen haben. Wie bei einer Probeverladung in Saarau festgestellt worden ist, läßt sich auf gewöhnlichen offenen Wagen mit Hilfe von Einsteckplatten ein Laderaum von etwa 50 cbm anlegen. Es würden sich hiernach verladen lassen:

1. In einen gewöhnlichen bedeckten Wagen mit rund 35 cbm Laderaum höchstens 2280 kg
2. In einen gewöhnlichen offenen Wagen, bei Erzielung eines Laderaums von etwa 50 cbm höchstens 2500 kg
3. In einen großen bedeckten Wagen mit 73 cbm Laderaum höchstens 3900 kg
4. In einen Rungenwagen bei Erzielung eines Laderaumes von etwa 90 cbm höchstens 4500 kg.

Flockenzellulose fällt aber deshalb unter den Spezialtarif II, weil die Fassung der Position „Holzstoff und Holzzellstoff" dieses Spezialtarifs sie nicht ausschließt. Die gewöhnliche Holzzellulose in Papier- oder Pappenform ist wesentlich billiger und von ungleich größerer wirtschaftlicher Bedeutung, der Spezialtarif II könnte deshalb nicht ohne weiteres auch für Flockenzellulose als die angemessene Tarifklasse bezeichnet werden. Dem Werte nach wäre sie, abgesehen von ihrer Sperrigkeit, in die allgemeine Wagenladungsklasse zu verweisen.

Die Tarifierung nach Spezialtarif II bietet indessen den Verfrachtern nicht nur keinen Ausgleich für die Sperrigkeit der Ware, sondern sie ist, solange nicht große Wagen gestellt werden, völlig wertlos, weil selbst nicht in offene gewöhnliche Wagen Mengen verladen werden können, für welche die Wagenladungsfracht des Spezialtarifs II billiger wäre als die Stückgutfracht. Würde die Flockenzellulose in den Spezialtarif III versetzt, so würde zwar, abgesehen von den weitesten Entfernungen, die Wagenladungsfracht billiger sein als die Stückgutfracht, ein Ausgleich für die Sperrigkeit der Güter aber auch nicht erzielt. Dies würde aber geschehen bei einer Aenderung der Tarifierung der Güter bei Verwendung großer offener Wagen.

Nachdem diese Aufklärungen der Versammlung gemacht worden waren, beschloß der Unterausschuß einstimmig, „Flockenzellulose" in die Güterklasse II aufzunehmen.

Die ständige Tarifkommission ist diesem Beschlusse beigetreten. Rudermann.

Die Kautschukgewinnung in den Kolonien. Die Generalversammlung der [illegible] Compagnie Akt.-Ges., Berlin, setzte [illegible] die Dividende mit 256 Stimmen gegen 115 Stimmen auf [illegible] v. H. fest und beschloß die Erhöhung des Aktienkapitals um 650000 Mk. Die Aktien werden den alten Aktionären im Verhältnis von 4:1 zum Kurse von 111 v. H. zum Bezuge angeboten. Die nicht bezogenen Aktien werden zu 125 v. H. ausgegeben. Dem Wunsch eines Aktionärs, die Dividende auf 20 v. H. festzusetzen, wurde von der Verwaltung entgegengetreten, es liege im Interesse der Gesellschaft, eine möglichst gleichmäßige Dividendenpolitik zu betreiben. Es komme hinzu, daß in diesem Jahre die außerordentlich hohen Kautschukpreise nicht erreicht würden. Außerdem sei für das laufende Jahr ein größeres Kapital zu verzinsen, wie bisher. Es sei zwar richtig, daß immer weiter ins Innere vorgedrungen werden müsse, um Kautschuk von den Eingeborenen zu erwerben. Daß in den nächsten Jahren der Export von Kautschuk nachlasse, sei nicht anzunehmen. Es würden Maßnahmen seitens der Regierung gegen den Raubbau getroffen und durch geeignete Belehrung der Eingeborenen darauf hingearbeitet, die Qualität zu bessern. Die vorhandenen Wälder seien noch von außerordentlich großer Ausdehnung. Durch die Gründung des neuen brasilianischen Kautschuk-Syndikats, das den Preis auf 6 Mark (jetzt 1½ Mark) zu bringen hofft, ehe es den Kautschuk an den Markt bringt, sei eine Steigerung der Preise zu erwarten. Fraglich sei es jedoch, ob das Syndikat kapitalkräftig genug sei, die geplante Preissteigerung durchzuführen. Mit den durch die Erhöhung des Aktienkapitals um 650000 Mark flüssig gewordenen Mitteln beabsichtige die Gesellschaft, die Duala-Unternehmungen im Hinterlande von Duala entlang den im Bau begriffenen Bahnen nach Manengube und [illegible] Faktoreien zu errichten, um der Compagnie rechtzeitig einen Anteil am Handel in den neu erschlossenen und noch zu erschließenden Gebieten zu sichern. Durch den Bau der Bahnen seien die Transportverhältnisse in diesen Gebieten naturgemäß wesentlich günstiger und billiger als im Süden mit Trägerverkehr. Die im Süden des Schutzgebietes von der Regierung projektierte Südbahn würde für die Gesellschaft von großem Vorteil sein.

Continental-Caoutchouc- und Gutta-Percha-Compagnie, A.-G. zu Hannover. Die Generalversammlung fand unter dem Vorsitz des Geheimen Kommerzienrats Carpe statt. Vertreten waren 78 Aktionäre mit einem Aktienkapital von [illegible] 1400 M. Die Regularien wurden erledigt, und es wurde beschlossen, den Reingewinn in der Höhe von [illegible] M folgendermaßen zu verteilen: für Wohlfahrtseinrichtungen 320000 M, für den Reservefond zur Abrundung auf 11200000 M 30550 M, für den Unterstützungsfonds 300000 M, Tantieme 615120 M, eine sofort zahlbare Dividende von [illegible] pCt., d. h. [illegible] M für jede Aktie von 600 M und [illegible] M für jede Aktie von 1200 M, Vortrag auf neue Rechnung [illegible] M. Ueber die gegenwärtige Geschäftslage bemerkte Kommerzienrat Seligmann-Hannover unter anderem folgendes: Wir haben alle Ursache, mit dem Geschäftsgang der ersten Monate des laufenden Jahres zufrieden zu sein. Der Geschäftsgang war recht lebhaft. Die Rohgummipreise waren allerdings außerordentlich schwankend und sind heute etwa 20 pCt. höher als zu Beginn des Jahres. Wir sind für eine gewisse Zeit gedeckt und glauben, auch die Aussichten für das laufende Jahr als recht befriedigend bezeichnen zu können.

Vereinigte Berlin-Frankfurter Gummiwaren-Fabriken in Berlin. Aus dem Geschäftsbericht dieser Gummiwarenfabrik be-

klagt die außerordentlich schwierigen Verhältnisse des Rohgummimarktes, der unter dem Einfluß einer wilden Spekulation ganz ungewöhnliche Schwankungen durchmachte. Wenngleich die deutschen Gummifabriken sich im März zu allgemeinen Preisaufschlägen verstanden, so waren die Fabrikatpreise doch bei weitem nicht in Einklang mit dieser ungeheuren Rohgummisteigerung zu bringen, und als gegen Ende des Jahres der Preisstand des Rohmaterials sich senkte, mußten die Aufschläge zum größten Teil wieder fallen gelassen werden. Auch für Leinen- und Baumwollgewebe mußten sehr hohe Preise bezahlt werden. Nur der Umsatzsteigerung sei es zu verdanken, daß wieder ein befriedigendes Resultat erzielt werden konnte. Der Reingewinn beträgt [illegible] M. (i. V. [illegible] M.). Dabei sind für Abschreibungen 182 000 M. ([illegible] M.) verwendet und der Delcrederefonds mit 21 000 M. (54 000 M.) dotiert worden. Die Dividende wird, wie schon gemeldet, wieder mit [illegible] pCt. vorgeschlagen. Bei Bewertung der Vorräte sei den Verhältnissen am Rohgummimarkt Rechnung getragen worden. Im laufenden Jahre sei die Beschäftigung in den Fabriken zwar recht lebhaft, jedoch seien die Fabrikatpreise unter dem Einfluß der Konkurrenz sehr gedrückte. Auf dem Rohgummimarkt herrschen noch recht ungeklärte Verhältnisse, die Preise seien großen Schwankungen unterworfen, wodurch das Geschäft sehr gestört werde. Der Vorstand hoffe jedoch, daß der Rohgummimarkt nicht wieder solche außergewöhnlichen Erscheinungen zeigen wird.

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. Im Anschluß an die Besprechung der Bilanz und der Gewinn- und Verlustrechnung lassen wir noch einige Bemerkungen über den Geschäftsgang im Jahre 1910 folgen. Der Verwaltungsrat hat wenig Erfreuliches zu melden. Das Unternehmen hatte unter gedrückten Verkaufspreisen zu leiden, denen stets steigende Rohstoffpreise gegenüberstanden. In der Hauptsache waren es [illegible] die durch die Spiritusgesetzgebung bedingten enorm hohen deutschen Alkoholpreise (deutscher Preis 11 Mk., Weltmarktpreis [illegible] Mk. [illegible]), die der ausländischen Konkurrenz einen weiten Vorsprung gaben. Zwar konnte das Unternehmen seine Wiedergewinnungsanlage [illegible] einleiten, indessen hatten sich auch die ausländischen Fabriken ähnliche Anlagen zu beschaffen gewußt, so daß das ungünstige Verhältnis zwischen dem deutschen und ausländischen Herstellungspreis keine nennenswerte Verschiebung erfuhr. Die Gesellschaft suchte daher nach weiteren Möglichkeiten, vorteilhafter zu fabrizieren; sie hat nach Überwindung großer Schwierigkeiten dies auch in ansehnlichem Umfange erreicht. Dabei war in erster Linie die Qualitätsfrage zu berücksichtigen; es gelang dem Unternehmen, dieselbe so günstig zu lösen, daß die hergestellte Seide nunmehr wieder eine hervorragender Güte ist und an erste Stelle aufrückte. Es habe sich dann allerdings ergeben, daß das Unternehmen früher fabrizierte Ware billiger verkaufen mußte, wodurch der Betriebsverlust in der Hauptsache seine Erklärung finde.

„Da wir — schreibt der Bericht — begreiflicherweise dann außerdem unsere aus der früheren beträchtlich teureren Fabrikationsperiode stammenden Vorräte zu sehr niedrigen Preisen abstoßen mußten, so liegt hierin ein weiterer Faktor für das ungünstige Bilanzergebnis, das wir Ihnen für das verflossene Jahr zu melden haben. Immer mehr zeigte es sich, daß kleine Fabriken unter den heutigen Verhältnissen nicht mehr nutzbringend arbeiten können; deshalb mußten wir bestrebt sein, eine Zentralisation unserer Betriebe herbeizuführen, womit wir den Anfang mit der Schließung unserer kleinsten Fabrik Glattbrugg gemacht haben. Die Betriebsmaschinen derselben werden in unseren anderen Werken wieder verwandt. Die Fabrikanlage Glattbrugg selbst beabsichtigen wir zu verkaufen.“

In dem größten Werk Kelsterbach arbeitet das Unternehmen zurzeit wieder im Vollbetrieb. Das in dem Bobinger Werk bisher angewandte Verfahren konnte infolge der hohen Alkoholpreise nicht mehr gewinnbringend gestaltet werden; die Gesellschaft sah sich deshalb gezwungen, dasselbe gänzlich zu [illegible]. Sie richtete dort unter Benutzung der vorhandenen Maschinen nach entsprechenden Umänderungen ihr neues Verfahren ein. Die Fabrikation konnte in kleinem Umfang bereits begonnen werden. Das Unternehmen arbeitet in Bobingen nach dem gleichen Verfahren, wie die Gesellschaft es in Kelsterbach neben der Nitrozelluloseseide-Fabrikation in langer Arbeit ausprobiert und zur Ausführung gebracht hat; sie erzielt damit ein Produkt, das den Beifall der Konsumenten gefunden habe. Da die Nachfrage nach dieser neuen Qualität die Produktion wesentlich übersteige, sei die Gesellschaft mit fortwährenden Vergrößerungen dieser Abteilung auch in Kelsterbach beschäftigt. „Wir versprechen uns — schreibt der Bericht — von dieser Fabrikation nach vollem Ausbau guten Erfolg, da dieselbe vollständig unabhängig von den Alkoholpreisen und andern teueren Rohstoffen ist.“

In der Kunstlederabteilung habe sich der Umsatz fast verdreifacht, die Qualitäten seien weiter verbessert und vermehrt worden. In dem Zelluloidbetrieb, der sich bekanntlich mit der Herstellung photographischer Films befaßte, gelang der Gesellschaft die Vervollkommnung derselben in solchem Maße, daß die Eastman Kodak-Gesellschaft die diesbezüglichen Patente von der Gesellschaft erwarb. „Wir haben — bemerkt der Bericht — außer einer Barsumme einen Lizenzertrag für die Dauer der Patente erzielt und ist eine langjährige Einnahme daraus für spätere Jahre zu erwarten, wenn die Kodakgesellschaft unser Verfahren durchgeführt haben wird, woran sie gegenwärtig arbeitet. Aus dem Barerlös konnten wir das gesamte Zelluloid-Verfahrenkonto und sämtliche auf diesem Betriebe ruhende Unkostenkonti ausgleichen. Der Ueberschuß wurde durch Gewinn- und Verlustkonto verrechnet.“

Die drei Versuchsbetriebe Kunstleder, Turicum und Zelluloid wurden auf 1. Januar des vorigen Jahres abgerechnet; es sind diese drei jeweiligen in Gesamtsummen bisher aufgeführten Posten, soweit sie nicht durch Ausbuchung getilgt wurden, mit den übrigen Konten zusammen vereinigt worden. Das Konto Verfahren betrifft nunmehr nur noch die Abteilungen Turicum und Kunstleder; auf dem letzteren wurde eine fünfprozentige Abschreibung vorgenommen; auch dieses Konto soll schnellmöglichst zur gänzlichen Tilgung gebracht werden. Das Warenkonto, das sich bisher nur auf den Kunstseidebetrieb erstreckte, umfaßt [illegible] gesamten Vorräte an Rohstoffen, Halbfabrikaten und fertigen Waren der drei andern genannten Betriebe, dessen Wert sich bei gleichfalls größerem Bestand trotzdem gegenüber dem des Vorjahres infolge der niedrig eingesetzten Inventurpreise nicht unwesentlich verringert hat. Die Erhöhung des Debitorenkontos ist auf die der Gesellschaft [illegible] Ausgange des Jahres möglich gewordene Abstoßung größerer Waren [illegible] zurückzuführen. Nach Eingang der Gegenwerte dieser Verkäufe wurde sich das infolge des flauen Geschäftsganges und des naturgemäß dadurch stark angeschwollenen Lagers außergewöhnlich erhöhte Bankkonto um den entsprechenden Betrag verringern.

Ueber die Aussichten wird bemerkt: „Unsere guten Qualitäten, mit denen wir in das neue Geschäftsjahr eingetreten sind, berechtigen uns zu der Erwartung, daß sich das Geschäft wieder heben wird, allerdings sind die Verkaufspreise derzeit sehr gedrückt.“

Um der zunehmenden Konkurrenz besser begegnen zu können, ist der Vorstand durch den Aufsichtsrat um ein kaufmännisches Mitglied erweitert worden, indem Herr M. Lang, einer der langjährigen Mitarbeiter des Unternehmens, besonders den Verkehr mit der Kundschaft übernommen habe. Mit Bedauern konstatiert der Bericht, daß der bisherige technische Direktor und Mitbegründer der Gesellschaft, Herr Dr. Fr. Lehner, aus Gesundheitsrücksichten veranlaßt ist, seine aktive Tätigkeit einzustellen. Ferner [illegible] ist der dem Aufsichtsrat seit Bestehen der Gesellschaft angehörende Herr J. G. [illegible] (Zürich) veranlaßt, wegen vorgeschrittenen Alters sein Amt niederzulegen.

Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie in Rixdorf-Berlin. Nach dem Bericht des Vorstands hat die Verteuerung der Produktionskosten, besonders des Hauptrohmaterials Leinöl, eine Erhöhung der Verkaufspreise notwendig gemacht, welche durch den 1910 vorgenommenen Zusammenschluß der deutschen Linoleum-Fabriken verwirklicht werden konnte. Auch mit den ausländischen Fabriken, besonders in England, gelang es, übereinstimmende Preiserhöhungen für den Export durchzuführen. Der Absatz gestaltete sich das ganze Jahr recht flott. Einschließlich 9225 Mk. (i. V. 41,88[illegible] Mk.) Vortrag verbleibt nach [illegible] Mk. (178,204 Mk.) Abschreibungen und [illegible] Mk. (52,1[illegible] Mk.) Rückstellung für Außenstände ein Reingewinn von 538,122 Mk. (253,160 Mk.). Die Dividende soll, wie bereits gemeldet, von 3% auf 8% erhöht und auch der Vortrag auf 152,176 Mk. ([illegible] Mk.) gesteigert werden. Die Bilanz weist [illegible] Mk. (156,272 Mk.) Kasse, Wechsel und Effekten auf. Waren etc. sind mit 2,[illegible] (2,12) Mill. Mk., Rohmaterialien und Vorräte mit 1,42 (0,88) Mill. bewertet, Debitoren sind von 1,2[illegible] auf 1,59 Mill., Kreditoren von [illegible] auf [illegible] Mill. gestiegen. Das Aktienkapital erscheint nach Ausgabe der im laufenden Jahre am Gewinn teilnehmenden neuen 350,000 Mk. Aktien mit [illegible] (2,68) Mill. Das bei der Kapitalserhöhung erzielte Agio mit [illegible] Mk. floß den Reserven zu, die sich dadurch auf 937,641 Mark erhöhten.

Ersatz für Baumwolle. Die Chemnitzer Aktienspinnerei hat angesichts der herrschenden Baumwollnot ein Patent erworben, nach dem die Herstellung von Garn und Geweben aus Kapok, dem Produkt eines wildwachsenden Baumes, ermöglicht wird. Ueber dieses Patent zur Verspinnung von Kapok schreibt die Gesellschaft in ihrem Geschäftsbericht: „Die Baumwollnot zwingt nach einem Baumwollersatz Umschau zu halten. Wir können daher mitteilen, daß wir außer der schönen Caravonica-Baumwolle, deren Produktion leider vorläufig nur noch viel zu klein ist, auch das Spinnen einer bisher dazu nicht verwendbaren Pflanzenfaser, Kapok (Akon), aufnehmen konnten. Unserem Direktor [illegible] sind die Präparation und Verspinnung dieser neuen Fasern in den meisten Ländern geschützt worden. Die Patente hat er uns übertragen. Die [illegible] Reklame usw. für diese Spinnerei haben wir uns den dort [illegible] für die nächsten Jahre und bis jetzt vorliegenden Minimalgebühren für an das In- und Ausland abgegebene Lizenzen bereits gedeckt. Wir kamen erst spät zu dem auch jetzt noch kleinen Betrieb, da die Patenterteilung infolge eines Einspruches verzögert wurde und weil wir selbstverständlich auch recht vorsichtig vorgingen. Wir glauben, daß sich die Sache günstig entwickeln dürfte.“

Französisch-Brasilianisches Gummisyndikat. In Paris hat sich ein Syndikat gebildet, das vorläufig 3500 tons Gummi gekauft hat und dieses Quantum auf 8000 tons erhöhen wird, um solches nicht unter 8 sh abzugeben. (Der gegenwärtige Preis ist ca. 6 sh.) Das Syndikat hat Kredite in Höhe von 40000 Contos bei der Banco Brasil und 2 Millionen Sterling bei Londoner Banken.

Paris. Die Fabrikation des gegossenen Tülls hat sich als sehr lohnend erwiesen und das von einem Pariser Hause hergestellte Produkt hat großen Beifall gefunden. Nun hat sich zur Verwertung der Auslands-Patente (außer dem französischen Patent) eine Gesellschaft gegründet unter der Firma Compagnie Internatio-

Digitized by Google

nale der Hevea [illegible] den Teller et [illegible] etablieren. Das Aktienkapital der neuen Firma beträgt 4 Millionen Francs, eingeteilt in 1[illegible]000 Stück 5prozentige Vorzugsaktien à 100 Frcs. und 3[illegible]000 Stück gewöhnliche Aktien à 100 Francs.

Erzeugung und Verbrauch von Asbest in den Vereinigten Staaten von Amerika. Nach einer Veröffentlichung der „Geological Survey" in Washington wird Chrysotil oder Serpentin, die beste Sorte von Asbest, die leicht und biegsam und fest genug ist, um zu Fäden versponnen zu werden, in den Vereinigten Staaten nur in kleiner Menge gefunden. Man darf aber noch bessere Sorten in größeren Lagern dort aufzufinden. Da das ausgedehnte Bett kristallinischen Gesteins, das die großen in Kanada ausgebeuteten Asbestvorkommen enthält, sich von der Provinz Quebec aus südwestlich durch Neu-England, die Mittelstaaten und die südatlantischen Staaten hindurch bis nach Alabama verfolgen läßt, erwartet man, in dieser Gesteinsschicht auch innerhalb der Vereinigten Staaten noch auf bedeutende Asbestlager zu stoßen. Die Vereinigten Staaten stehen allen anderen Ländern in der Verarbeitung von Asbest voran, aber den Rohstoff erhalten sie noch fast vollständig aus Kanada [illegible]. In Vermont und Georgia wurden im Jahre 1909 insgesamt 3085 t Rohasbest im Werte von 6[illegible]03 $ gewonnen, die Steigerung gegen 1908 betrug rund 200 v. H. Aber selbst diese stark gesteigerte Erzeugung kam nur 4,[illegible] v. H. der kanadischen gleich. Die Einfuhr der Vereinigten Staaten an Asbest erreichte aus den verschiedenen Ländern im Fiskaljahr 1909 folgenden Umfang: Deutschland für 11 001 $, Italien für 56, europäisches Rußland für 9774, Großbritannien für 26 623, Europa insgesamt für 41,484, Kanada für 979 906 $, Gesamteinfuhr für [illegible]1 590 $. Die Ausfuhr von Asbestfabrikaten aus der Union bewertete sich 1909 (und 1908) auf 204 598 $ (302 232), wovon für 93 241 $ (95 565) nach Kanada gingen. Die Hauptverwendung findet der Asbest in den Vereinigten Staaten zur Anfertigung von Packungswaren, von Bremsbändern und Rohrpackungen, ferner von Schindeln, die in einigen europäischen Ländern in erheblicher Menge gebraucht werden und bei ihrer Leichtigkeit, gleichmäßigen Farbe und Feuersicherheit einen guten Ersatz für Schiefer bilden. Zur Erhöhung der Sicherheit wird auch in zunehmender Menge Metall mit Asbest gemischt; auch bei Herstellung von Automobilreifen und Bremsen findet er Verwendung, und als Zusatz von Farben wird er mehr und mehr beliebt, da er diese fester und haltbarer macht.

Geſetze und Verordnungen.

Preußische Verfügung betr. feuchter Nitrozellulose. (Ministerialblatt für Handel und Gewerbe, 14. März 1911.) Die Verordnung vom November 19[illegible] betreffend Notwendigkeit von polizeilichen Erlaubnisscheinen für den Besitz von feuchter Kollodiumwolle, bedarf insofern einer Ergänzung, als Kollodiumwolle mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gewichtsteilen trockner Wolle so wenig durch Stoß, Schlag oder Entzündung, als durch eine kräftige Initialzündung zur Detonation zu bringen ist. Kollodiumwolle mit dem oben bezeichneten Wassergehalt ist also kein Sprengmittel und kann demgemäß ohne polizeilichen Erlaubnisschein in Besitz genommen werden. Dies gilt auch für Kollodiumwolle mit einem Alkoholgehalte von mindestens 50 Gewichtsteilen auf 50 Gewichtsteile trockner Wolle. Das Ministerium macht aber auf die Notwendigkeit einer geeigneten sorgfältigen Verpackung sowohl der mit Wasser als auch namentlich der mit Alkohol feucht gehaltenen Kollodiumwolle aufmerksam, da das vorhin Gesagte nur solange gilt, als die Kollodiumwolle vor dem Verluste von Wasser oder von Alkohol durch Verdunsten bewahrt bleibt.

Steuerfreie Verwendung von Kristallzucker bei der Herstellung von künstlichen Spinnstoffen in Frankreich. Gemäß Verordnung der französischen Regierung vom 31. Dezember 1910 fällt die Herstellung künstlicher Spinnstoffe unter die Klasse der Gewerbe, die von der in Artikel 40 des Staatshaushaltsgesetzes vom 8. April 1910 vorgesehenen Vergünstigung der Befreiung von der Zuckersteuer Gebrauch machen können. Kristallisierter Zucker, der bei der Herstellung von künstlichen Spinnstoffen verwendet wird, dann auf folgende Weise vergällt werden: Mit 100 kg kristallisiertem Zucker sind 2 kg Kupfervitriol (sulfate de cuivre neige) mit einem Reinheitsfaktor von 98 bis 99 v. H. innig zu vermischen. Die Mischung muß recht gleichartig sein, und das Sulfat darf keine größeren Kristalle aufweisen als der Zucker.

Belgisch Kongo. Maßnahmen zur Verhütung der Verfälschung von Kautschuk. Eine königliche Verordnung vom 16. Januar 1911 bestimmt, daß die Ausstellung zum Verkauf, der Verkauf und die Ausfuhr von gefälschtem Kautschuk sowie die Zahlung durch Ablieferung von gefälschtem Kautschuk im ganzen Gebiete von Belgisch Kongo verboten sind. Als gefälscht wird Kautschuk angesehen, der Fremdstoffe enthält und dabei das Aussehen eines Erzeugnisses von einem höheren Werte hat, als sein wirklicher Wert ist. Ist der Kautschuk in Form einer Kugel oder Masse gekommen, so wird er nicht als gefälscht angesehen, sobald er mitten in zwei augenscheinlich gleiche Teile zerschnitten ist. Diese Verordnung hat keine rückwirkende Kraft. Die Örtlichkeiten, wo der Kautschuk gewohnheitsmäßig gehandelt wird, unterliegen während der ganzen Zeit, die sie für das Publikum geöffnet sind, der Aufsicht durch Beamte des Aufsichtsdienstes. Die Örtlichkeiten der gleichen Art, zu denen das Publikum keinen Zutritt hat, unterliegen in gleicher Weise dieser Aufsicht, aber nur in der Zeit zwischen Sonnenauf- und -untergang. Der mit besonderer Ermächtigung ausgestattete Aufsichtsbeamte darf sie nur in Begleitung des Vorstehers des Postens oder seines Vertreters betreten, welcher vorkommenden Falles das Protokoll unterzeichnet. Die Beamten des Aufsichtsdienstes haben das Recht, den Kautschuk behufs Feststellung seiner Zusammensetzung einzuschneiden und zu zerteilen. Der von der Industrie in Gebrauchs- und Verbrauchsgegenstände verarbeitete Kautschuk ist den Vorschriften dieser Verordnung nicht unterworfen. (Moniteur Belge.)

Unglücksfälle.

Newyork. Am 25. März nachmittags 5 Uhr brach in einer Zelluloidwarenfabrik auf dem Washingtonplatz (mitten im Newyorker Geschäftsviertel) ein Brand aus und zwar in der 7. Etage des zehn Stock hohen Gebäudes. Das Feuer pflanzte sich mit rasender Schnelligkeit nach den oberen Stockwerken fort. Obwohl das Gebäude, das die ganze Straßenbreite einnimmt, nur 100 Meter breit ist, als „feuersicher" galt, schlugen die gewaltigen Stichflammen in wenigen Augenblicken durch alle Decken, ergriffen die Treppe und zerstörten die Aufzüge. Da nur auf einer Seite des Hauses an den Außenmauern Feuerleitern angebracht waren, konnte sich nur die wenigsten der in den oberen Stockwerken Beschäftigten retten. Es waren zumeist junge Mädchen, die den Tod fanden, indem sie entweder verbrannten oder in der [illegible] Luft erstickten oder von der ungeheuren Höhe zum Fenster hinaus auf die Straße sprangen und dort zerschmettert liegen blieben. Um 6 Uhr abends waren bereits 53 Leichen, meist von jungen Mädchen, auf der Straße zusammengetragen, die beim Sprung in die Tiefe tot liegen geblieben waren. Auch in der Luftschacht wurde eine große Zahl von Leichen gefunden. Mehrere Personen versuchten, sich an den über die Straße gehenden elektrischen Leitungsdrähten in Sicherheit zu bringen, stürzten aber ebenfalls auf die Straße, da die Drähte unter dem zu großen Gewicht rissen. Aus dem 8. Stock wurden etwa 50 Leichen geborgen, so daß die Gesamtzahl der Toten gegen 150 betragen dürfte. Eine große Zahl von Verletzten, die teilweise sehr schwere Brandwunden aufwiesen, wurden durch die Ambulanzen nach den Spitälern gebracht. Wie in den meisten Fällen dieser Art scheint auch diesmal die Panik an sich eine große Reihe von Opfern gefordert zu haben.

Techniſche Notizen.

Holzstoff-Bleicherei. Als geeignetstes und billigstes Bleichmaterial wird Bisulfit in flüssiger Form empfohlen, weil es von einzelnen chemischen Fabriken als Abfallprodukt gewonnen und billig verkauft wird. Die Lieferung erfolgt in Holzfässern, die nicht der Wärme und der Sonne ausgesetzt werden dürfen und am besten auf einem festen Platz, in [illegible] eingepackt, aufbewahrt werden. Das Bisulfit wird in der Regel mit 38 bis 40° Bé geliefert; zum Gebrauch soll man es auf 8 bis 10° Bé verdünnen.

Pflanzenelfenbein. Die Kultivierung von Pflanzenelfenbein oder Corozo ist eine bedeutende Industrie in Ekuador, wo alljährlich ungefähr 20 000 t dieser Art im Werte von etwa fünf Millionen Mark produziert werden. Das Pflanzenelfenbein ist eine Art [illegible] oder einer südamerikanischen Palmennuß. Es gibt zwei Sorten von Corozo: eines kommt aus Guayaquil und das andere aus Kartagena in Kolumbia. Das letztere ist weniger wertvoll. Die Palmennüsse wachsen [illegible] und sind von der Größe eines Hühnereies. Deutschland soll der Hauptabnehmer von Corozo sein, das am meisten in der Knopffabrikation zur Verwendung kommt. Für 600 kg Knöpfe sind ungefähr 1 [illegible] kg Corozo erforderlich.

Kunstlederfabrikation. Nach J. [illegible] verfährt man in der Weise, daß eine Zelluloid — Abfälle der Zelluloidfabriken — in Azeton unter Zusatz von fetten Ölen (z. B. Rizinusöl) mehr oder weniger auflöst, so daß man Durchtränkungsmassen von verschiedener Zähflüssigkeit — etwa von derjenigen des Olivenöles bis zu derjenigen konzentrierter Melasse — erhält. Der Masse wird dann noch der erforderliche Farbstoff (wie Mineralfarbe, seltener Lack oder Anilinfarbe) in Öl angerieben zugesetzt. Man tränkt nun ein Gewebe mehrmals mit Masse, mit der dünnflüssigsten beginnend, und trocknet zwischen jedem Auftrag rasch in einem Trockenapparat; dann wird der Ware zunächst zwischen einer geheizten Hartwalze und einer Papierwalze Hochglanz und schließlich zwischen einem ähnlichen Walzenpaar die Narbenoberfläche des Leders gegeben.

Berold-Films. Von [illegible] wurde ein neuer Zelluloidersatz unter dem Namen Berold eingeführt. Der englische Sachverständige in Kinematographie, Alfred Wrench, hat über Films aus Berold folgendes Gutachten abgegeben: 1. Er ist absolut unentflammbar. Ich prüfte diesen auf folgende Weise: a) durch den Versuch, den Film mit einem brennenden Zündholz zu entzünden; b) indem ich eine brennende Zigarette auf den Film drückte. Nach Ausübung eines Druckes durchdrang die Zigarette den Film so sauber, als wenn ich das Loch mit meiner Perforiermaschine gemacht hätte, ohne jede Rauchentwicklung und ohne ein [illegible]; c) probierte ich den Film in der Projektionslaterne bei einem Arbeits-

Digitized by Google

strom von 100 Amperes und ließ ihn 15 Minuten darin. Während dieser Zeit brachte ich einen der jetzt allgemein gebräuchlichen Films in die Laterne, der innerhalb 3 Sekunden in Flammen aufging. Nach Ablauf der 15 Minuten nahm ich den Film heraus und fand ihn trotz der intensiven Hitze, welcher derselbe ausgesetzt war, vollständig unversehrt. Ich hielt ihn dann an die rotglühenden Kohlen, wobei er schmolz ohne Flamme, Rauch oder Geruch. 2. Er zieht sich nicht zusammen. 3. Die Emulsion hält fest auf der Unterlage. 4. Er ist sehr stark und biegsam. 5. Die Emulsion ist von hervorragender Qualität und bringt wundervolle Bilder hervor.

Gereinigte Viskose. Nach einer Patentanmeldung von Dr. F. Becker in Dessau (D. R.-P. Anm. B. 59819 Kl. 29d, eingereicht den 15. Aug. 1910, ausgelegt den 2. Febr. 1911) wird Rohviskose in jedem beliebigen Konzentrations- und Reifegrad der Dialyse gegen Wasser oder Alkalilauge unterworfen, zum Zwecke der Entfernung der schwefelhaltigen Nebenprodukte. Die neue gereinigte Viskose soll als Ersatz der Rohviskose bei der Herstellung von künstlicher Seide, künstlichem Roßhaar, Films etc. Verwendung finden.

Unterlage zur Herstellung von Häutchen durch Auftragen und Eintrocknen von Firnissen, Lacken, Oel- und Emailfarben von Dr. Fritz Steinitzer in Fürstenfeldbruck bei München. — (D. R.-P. Anm. St. 14459 vom 4. III. 10, ausgel. 2. III. 11.) Die Unterlage besteht aus Leim-, Gummi- und Pflanzenschleim-Gallerten mit oder ohne Zusatz von Glyzerin, Salzlösungen und [illegible] oder aus Körpern, die mit dieser Masse überzogen oder imprägniert sind. Man nimmt z. B. eine Gallerte aus 20 Teilen Leim und 250 Teilen Wasser oder 20 Agar, 60 Wasser, 100 Glyzerin. Die entstandenen Häutchen lassen sich ohne weitere Behandlung mit Wasser u. dergl. abziehen, die Unterlage kann nach jedesmaligem Abzug des Häutchens sofort wieder verwendet werden. Die Häutchen sollen vor allem als [illegible] und als Verpackungsmaterial (statt Stanniol) Verwendung finden.

Herstellung geformter Zelluloseverbindungen aus Zelluloseazetaten unter Anwendung von Pentachloräthan als Verdünnungsmittel. (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. Anm. F. 28111 vom 23. Aug. 1909, ausgelegt den 20. Febr. 1911.) Während das Azetylentetrachlorid die Eigenschaft besitzt, Zelluloseazetate zu lösen (s. D. R. P. 175379) und in den nach dem Verdunsten erhaltenen Gegenständen eine ähnliche Rolle spielt wie der Kampher im Zelluloid (s. D. R. P. 184542), besitzt das Pentachloräthan doch kein oder nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für Zelluloseazetate, und auf Zusatz von Alkohol tritt starkes Aufquellen ein. Dagegen ist das Pentachloräthan imstande, durch seine Gegenwart in den nach dem Verdunsten der — mit Hilfe anderer Lösungsmittel oder aus Pentachloräthan und Alkohol — hergestellten Lösungen resultierenden Gebilden eine ähnliche Rolle zu spielen wie der Kampher gegenüber der Nitrozellulose oder wie das Azetylentetrachlorid gegenüber Zelluloseazetaten.

Elastische Radbereifung „Pneumelastikum“. Der pneumatische oder Luftgummireifen hat seinerzeit dem Fahrrad zu der hervorragenden Stellung verholfen, die es noch heutzutage als Sport- und Verkehrsmittel einnimmt. Es ist deshalb leicht erklärlich, daß man diese Bereifung auch bei Kraftfahrzeugen, bei denen die Vollgummireifen die Stöße noch viel stärker auftreten lassen, namentlich bei Personenautomobilen in Anwendung brachte. Bei der großen Empfindlichkeit der Luftgummibereifung und bei deren komplizierter Konstruktion, in der besonders der erforderliche Luftschlauch den wunden Punkt bildet, hat dieselbe sehr viele Nachteile. Jeder auf der Straße liegende Gegenstand, wie Nägel etc., kann eine Verletzung des Luftschlauches bewirken und einen mehr oder minder langen Aufenthalt verursachen. Außerdem sind die Anschaffungskosten des Luftschlauches hoch und die Unterhaltungskosten bei deren Empfindlichkeit bedeutend. Daß man schon seit Jahren eine Verbesserung dieser Bereifung anstrebt, davon zeugen die Hunderte von Patenten und Schutzrechten auf elastische Räder, von denen jedoch bis jetzt keines, jedenfalls in Ermangelung der erforderlichen Eigenschaften, eine ausgedehnte Verwendung in der Praxis gefunden hat. Bei der neuen Bereifung der Firma „Elastische Radbereifung „Pneumelastikum“ G. m. b. H.“, Braunschweig, fällt der Luftschlauch fort und die in langen Enden aus dreieckigem Querschnitt hergestellte elastische Füllung wird in einfachster Weise direkt in die Gummidecke eingelegt. Die Gummidecke mit der Füllung wird dann auf das Rad mit dem festen Teile der „Blasing“-Felge geschoben, worauf der lose Teil der eisernen Felge auf die vorhandene Holzfelge aufgelegt und nach Einsetzen vorhandener Zwischenlagen festgeschraubt wird. Die ganze Montage vollzieht sich in einfacher und sicherer Weise ohne Kraftanstrengung. Die neue Bereifung ergibt bei einem etwa 1600 kg schweren Wagen gegenüber Luftbereifung z. B. eine Ersparnis von mindestens 900 Mark pro Jahr. Wie aus vorliegenden Zeugnissen hervorgeht, hat die neue Bereifung bei den verschiedensten Wagen ihre Probe bereits bestanden. Unter anderem ist eine Probegarnitur an einem schweren [illegible] 60000 Kilometer, wovon 33000 Kilometer [illegible] Decke zurückgelegt wurden. Ein anderer mit Pneumelastikum laufender Wagen legte mit [illegible] Wagen etwa 15000 Kilometer ohne jeglichen Reifendefekt zurück. Ein Unterschied zwischen dem Fahren auf Luft und demjenigen auf Pneumelastikum ist [illegible] bemerkbar. Auch halten sich die Gummidecken über der neuen Füllung vorzüglich und länger. Ist die Decke nun einmal verletzt, so empfiehlt es sich, selbst eine für diesen Zweck besonders gearbeitete E. K. P. Notdecke aus Leder anzulegen, die sich außerordentlich leicht und schnell anbringen läßt, sowie das Eindringen von Feuchtigkeit in die Leinwandlagen der Gummidecke verhindert, und sich bereits in vielen Fällen, auch bei schweren Verletzungen der Gummidecke glänzend bewährt hat. (Techn. Ztg. Corr.)

Färben von Elfenbein. (Von Georg Buchner, München.) Nachstehend möchte ich einige Erfahrungen mitteilen, welche die Herstellung schöner, möglichst lichtbeständiger Farben auf Elfenbein für besondere Zwecke, wie z. B. Skaleneinteilungen auf Elfenbein usw. ermöglichen. Es gelingt ja leicht, Elfenbein, Horn u. dgl. in allen gewünschten Farben mittels der zahlreichen Teerfarben zu färben, doch verblassen diese Färbungen mehr oder weniger schnell am Lichte. Zur Ausführung dieser Färbungen wird das Elfenbein zuerst entfettet, wenn möglich in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gebleicht und nach der gründlichen Entfernung dieses Bleichmittels durch öfteres Waschen mit destilliertem Wasser in verdünnter Säure zur Bloßlegung der die Färbung aufnehmenden Knorpelsubstanzen schwach angeätzt. Durch zu starkes Anätzen würde die Polierfähigkeit nach dem Färben leiden. Damit die Gegenstände durch das Anfassen mit den Händen nicht fettig werden, werden dieselben entweder locker an Fäden gebunden oder in Säckchen aus Gaze eingehängt. Zum Beizen bringt man die Gegenstände 5 bis 20 Minuten in eine Lösung von 30 g Salpetersäure (1,36 spez. Gewicht) in 1 l Wasser. Nach dem Beizen werden die Gegenstände durch Waschen mit destilliertem Wasser vollständig von anhängender Säure befreit. Die Farbebäder werden in manchen Fällen erkaltet, in anderen Fällen in erwärmtem Zustande angewandt, doch werden die Färbungen in Lösungen von gewöhnlicher Temperatur meist schöner und gleichmäßiger. Nach dem Färben wäscht man gut aus, bis die Gegenstände keine Farbe mehr abgeben und trocknet. Dann erst reibt man mit wollenen Tüchern ab oder poliert.

A. Rote Farbe.

Karminfärbungen haben sich auf Elfenbein ziemlich lichtbeständig erwiesen.

Als Lösungen verwendet man entweder alkalische oder schwach saure Karminlösungen und behandelt die vorgebeizten Gegenstände vor dem Färben mit Zinnsalzlösung (2%ig). Die Färbungen erfolgen auch ohne Zinnsalz, doch sind sie bei Anwendung von Zinnsalz feuriger und haltbarer.

Man löst am besten 10 g Karmin unter Zugabe von 50 g kristallisierter Soda in 500 g destilliertem Wasser in der Wärme auf. Dann fügt man Essigsäure (50%ig) zu, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört und etwas freie Essigsäure vorhanden ist. Die Essigsäure soll nur in geringem Ueberschuß vorhanden sein. Man filtriert und verwendet die klare Flüssigkeit. Man kann aufpinseln für zarte Töne, oder man legt die Gegenstände je nach den gewünschten Tönen in die warme oder kalte Lösung längere oder kürzere Zeit ein.

Durch Zugabe von Weinsäure kann die Farbe etwas nuanciert werden wie durch Teerfarben.

B. Gelbe Farben.

Hierzu sehr geeignet ist eine gesättigte Pikrinsäurelösung, ebenso eine verdünnte mit Kaliumdichromat gesättigte Salpetersäure.

C. Blaue Farbe.

1. Indigotine (Gehe u. Co.) 5,0 g, destilliertes Wasser 100 g, Essigsäure (1,04) 10 cc.

2. Indigotine (Gehe u. Co.) 5,0, destilliertes Wasser 100 cc, Essigsäure (1,04) 20 cc gelöst und gemischt mit einer Lösung von 1 g Methylenblau (B. pat.) in 50 cc Wasser. Die trübe Lösung wird filtriert.

D. Violette Farbe.

1. Die rote Karminlösung mit Blaulösung 2 gibt violette Nuancen.

2. 0,5 g Alaun werden in 150 cc Wasser gelöst, zu dieser Lösung setzt man eine Lösung von 0,5 g Hämatoxylin in 5 g Alkohol. Man läßt einige Tage offen stehen, bis tief violette Farbe entstanden ist.

3. 10 g Karmin, 20 g Alaun, 500 cc Wasser läßt man eine Stunde kochen, nach 24stündigem Stehen filtriert man.

E. Grüne Farbe.

Blaulösung 2 wird mit Pikrinsäurelösung (B) nuanciert.

F. Braune Farbe.

1. 30 cc einer 3%ig alkoholischen Hämatoxylinlösung werden mit 30 cc Salmiakgeist (0,91) versetzt. Die violette Lösung wird nach einigem Stehen braun. Elfenbein färbt sich zuerst violett, dann dunkelbraun.

Anstatt die Lösung langsam oxydieren zu lassen, kann man den Oxydationsvorgang durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung beschleunigen.

2. 100 g Campecheholzextrakt löst man in 400 cc heißem Wasser und filtriert. Zu dem Filtrate gibt man nach und nach unter beständigem Umrühren 20 g Kaliumpermanganat in Substanz, erhitzt zum Kochen und filtriert. Dann setzt man 100 cc Essigsäure (1,06) zu. Die Lösung muß vollständig oxydiert sein, da sie sonst nicht allmählich bei der Färbung nachdunkeln, sondern dunkle Farbe geben. Es kann man durch Zugabe von Bismarckbraun nuancieren.

(Diese oxydierte Campecheholzlösung liefert auch eine schöne Holzbeize und färbt besonders schön die Jahresringe.)

3. 30 g Campecheholzextrakt, gelöst in 500 cc Wasser. Man läßt 24 Stunden stehen, filtriert, setzt 2 g Kaliumalaun und 30 cc Essigsäure (1,06) zu. Gibt schönes Hellbraun. Kann mit Bismarckbraun nuanciert werden.

G. [illegible] Töne

erhält man durch Auftragen einer 2% alkoholischen Hämatoxylinlösung. Die Färbungen entstehen erst nach einiger Zeit.

(Lack- und Farben-Industrie.)

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zelluloid (Zellhorn) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fecht (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Kiele (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sachverständigen

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Mai 1911

Die Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) [illegible] Deutschland u. Österreich-Ungarn M. 18, Ausland M. 20. [illegible] Anzeigenpreis [illegible] Redaktion Dr. Escales, München, Winthirstr. 35. [illegible] J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.

1. Jahrgang Nr. 9

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Analytische Untersuchungsmethoden in der Kunstseideindustrie.

Von Chef-Chemiker und technischem Direktor H. Jentgen in Pawlowski Possad.

Für die Herstellung von Kunstseide im Großbetriebe kommt bis heute nur das Nitrozellulose-, das Kupferoxydammoniak- und das Viskoseverfahren in Frage. Es sollen deshalb im folgenden nur die Methoden erwähnt und beschrieben werden, die bei den erwähnten Verfahren Eingang in die Praxis gefunden haben.

A. Das Chardonnet-Verfahren.

Das älteste Verfahren, nach dem die Kunstseide aus Kollodiumwolle hergestellt wird, ist das komplizierteste und stellt die größten Anforderungen an die genaue Ueberwachung des Fabrikationswesens. Als Ausgangsmaterialien dienen Schwefelsäure und Salpetersäure zur Nitrierung von Baumwollabfällen (Baumwollkämmlinge und Linters). Was die Untersuchung der Säuren an sich anbelangt, so ist diese ja bekannt, außerdem erstreckt sie sich im allgemeinen nur auf die Kontrollierung der Dichtigkeit sowie auf den Gehalt an Untersalpetersäure, eventuell auch auf Metallverbindungen. Wichtiger dagegen sind bei jeder neuen Charge von Mischsäure Nitrierproben. Gewöhnlich verfährt man so, daß man drei Proben anstellt, und zwar nitriert man eine Probe — etwa 5 g Wolle — mit der vorhandenen Mischsäure, eine zweite mit etwas schwächerer und eine dritte mit etwas stärkerer Säure, löst die erhaltenen Kollodiumwollen auf und nimmt die Säuremischung, welche die für den Betrieb geeignetste Kollodiumwolle ergeben hat.

Wichtig ist noch die Untersuchung der Rohbaumwolle, die im entfetteten und gebleichten Zustande zur Nitrierung verwandt wird. Durch die Bleiche entsteht immer etwas Oxyzellulose, ein Körper, der für die Fabrikation von Kunstseide in hohem Maße unerwünscht ist. Die Feststellung des Bleichgrades, bezw. des Gehaltes an Oxyzellulose geschieht durch die **Schwalbesche** Kupferzahl oder durch **Viewegs** Säurezahl. Beide Methoden geben keine bestimmten Zahlenwerte, die als genaues Maß für die vorhandene Oxyzellulose dienen könnten, sondern sie lassen nur empirische Rückschlüsse zu. Beide Methoden haben ihre Vorzüge und Nachteile; welche man anwendet, dürfte lediglich eine Frage der Uebung und Vertrautheit sein, die man sich beim ausschließlichen Gebrauch der einen oder anderen erworben hat. **Schwalbes** Kupferzahlbestimmung beruht darauf, daß Oxyzellulosen — aber auch andere Zelluloseverbindungen, die weniger schädlich für die Fabrikation sind — reduzierend auf **Fehlings**che Lösung einwirkt und die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls einen Rückschluß auf die vorhandene Menge von Oxyzellulose gestattet. Da sie mehrfach beschrieben wurde[1], dürfte wohl ein näheres Eingehen auf ihre Ausführungsweise überflüssig sein, nur soviel sei bemerkt, daß der von **Schwalbe** vorgeschriebene Rührer nicht notwendig ist, sondern ruhig wegbleiben kann.

Die Methode **Viewegs** ist von ihm in der **Papierzeitung** (34, 149—153, 1909) beschrieben worden[2]. Zur Bestimmung der Säurezahl kocht man 3 g Baumwolle (lufttrocken) 15 Minuten mit 50 ccm Wasser und 50 ccm $^1/_5$ n Natronlauge, alsdann titriert man mit $^1/_5$ n Schwefelsäure, wobei Phenolphtalein als Indikator dient, zurück. Man wird hierbei einen Verbrauch von Aetznatron feststellen können. Rechnet man nun den Verbrauch an Aetznatron auf 100 g Baumwolle um, so erhält man die „Säurezahl". **Viewegs** Methode beruht also darauf, daß man aus dem Verbrauch an Aetznatron einen Rückschluß auf die alkalilösliche Zellulose („Zellulosesäure") bezw. Oxyzellulose ziehen kann. — **Viewegs** Methode zeichnet sich dadurch aus, daß sie schnell und elegant ausführbar ist, allerdings lassen sich nicht so feine Unterschiede wie bei **Schwalbes** Arbeitsweise feststellen, was aber übrigens bei einer derartigen technischen Untersuchung auch nicht nötig ist.

Je geringer der Gehalt an Oxyzellulose bezw. alkalilösliche Zellulose ist, um so besser ist natürlich die Baumwolle für die Fabrikation. Bei gutem Material findet man beispielsweise als Kupferzahl den Wert 0,1—0,2 und eine Säurezahl von 0,9, während „reine" Verbandwatte die Kupferzahl 1,0—1,2 zeigen kann.

Nach der Nitrierung wird der **Stickstoffgehalt** festgestellt. In Betracht käme hierzu die **Lunge**-

---

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 2498 (1908).

[2] Siehe auch Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1322, 1909.

Digitized by Google

sche **Nitrometermethode**[4]) sowie die Methode nach **Schultze-Schloesing-Tiemann**. Bei der Untersuchung von Kollodiumwolle wird wohl allgemein die letztere angewandt; ihr Prinzip beruht darauf, daß Eisenchlorür in salzsaurer Lösung Nitrocellulose denitriert, indem NO entsteht, welches in einer Bürette aufgefangen, gemessen und auf 0° und 760 mm reduziert zur Berechnung des N-Gehaltes dient. Ihre nähere Beschreibung erübrigt sich, da sie in allen größeren analytischen Handbüchern zu finden ist. (Siehe auch **Escales, Die Schießbaumwolle**, II. Heft von „Die Explosivstoffe", 1905, S. 216—218.) Allerdings findet man im Gegensatz zu der **Lunge**schen Methode bei der Arbeitsweise nach **Schultze-Schloesing** einen um etwa 0,2—0,3% zu hohen Gehalt an Stickstoff, da auch durch noch so langes Auskochen nicht alle Luft entfernt werden kann, doch hat dies in Wirklichkeit nicht viel zu bedeuten, da die gefundenen Stickstoffprozente bei der Fabrikation lediglich empirischen Wert haben und der Fehler stets derselbe bleibt. Auch setzt die Methode ein gewisses „Eingearbeitetsein" voraus, da sie ziemlich schwierig ist. Einige praktische Winke sollen im folgenden zu ihrer Ausführung gegeben werden. Ist man sicher, daß alle Nitrocellulose zersetzt ist, so bringt man die Bürette sofort in einen genügend weiten und großen Standzylinder, was man am besten so bewerkstelligt, daß man unter das untere Ende der Bürette einen kleinen eisernen Löffel mit ziemlich tiefer Kelle, dessen Stiel rechtwinklig nach oben gebogen ist, bringt, wobei man sich allerdings hüten muß, daß man die Bürette nicht aus der Flüssigkeit der Glaswanne heraushebt, sowie daß man den Löffel nicht derart ungeschickt in die Flüssigkeit eintaucht, daß Luft mitgerissen wird, welche dann in die Bürette emporsteigen kann. Alsdann nimmt man mit der Linken die Bürette und mit der Rechten den Löffel, den man fest gegen das untere Ende der Bürette anpreßt, damit ein Flüssigkeitsverschluß vorhanden ist, aus der Glaswanne heraus und bringt den Löffel mit dem unteren Ende des Eudiometers unter die Oberfläche des Wassers im Standzylinder, derart, daß die Bürette etwa 2 cm eintaucht. Jetzt kann man den Löffel entfernen, die Bürette am Stativ festklammern und warten, bis die Schlierenbildung aufgehört hat, bis also die spez. schwerere Natronlauge durch Wasser aus dem Standgefäß ersetzt ist, was in etwa 15—20 Minuten der Fall ist. Alsdann bringt man durch tieferes Eintauchen der Bürette den inneren und äußeren Wasserspiegel miteinander gleich und liest ab[5]). Bequem sind die Büretten, bei denen Fülltrichter und Hahn durch einen Schliff mit dem graduierten Rohr verbunden sind, bei denen ersterer also abnehmbar sind. Will man am Hahn ein Thermometer anbringen, welches in die Bürette hineinragt, demnach genau die Temperatur des Gases angibt, so darf man nur solche nehmen, bei denen die Graduierung und Bezifferung vor dem Zutritt der Natronlauge geschützt ist, da sonst die Farbe schnell aufgelöst wird. Auch muß man bei Schliffbüretten jedesmal die Schliffe sorgfältig nachsehen, damit sie nicht durch Bildung von Wasserglas festwachsen. Kurz vor oder beim Ablesen des NO-Gehaltes darf man den mit NO gefüllten Teil der Bürette nicht mit der Hand anfassen, was ja eigentlich selbstverständlich ist, da die geringe Handwärme schon genügt, das Stickoxydul auszudehnen.

Zur bequemeren Berechnung des N-Gehaltes hat Cochius eine Zahlentabelle aufgestellt, aus der man den Prozentgehalt an Stickstoff folgendermaßen berechnet:

Man sucht in der Tabelle diejenige Zahl auf, welche in senkrechter Kolonne der vorhandenen Temperatur und in wagerechter dem abgelesenen Barometerstand entspricht, und multipliziert mit ihr die Anzahl ccm des erhaltenen NO. Das Resultat sind mg Stickstoff. Die Zahlen sind reine Dezimalbrüche und sind berechnet nach der bekannten Formel

$$V_0 = \frac{V_1 \times 273\,(B - f)}{760\,(273 - t)}$$

(wobei V_0 das auf 0° red. Volum, V_1 das gegebene Volum, t die umstehende Temperatur, B Barometerstand und f die Wasserdampfspannung bedeutet) sowie der Annahme, daß 1000 ccm NO 0,6184 g N entsprechen.

T =	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°
B = mm														
740	0,47304	0,47072	0,4681[illegible]	0,46444	0,56378	0,560[illegible]	0,[illegible]47	0,55436	0,54185	0,44904	0,44623	0,54336	0,44044	[illegible]
741	114	101	085	422	456	004	414	540	263	983	699	412	122	817
742	491	230	444	700	431	104	44	414	339	0,45044	771	487	197	893
743	574	389	0,47044	778	411	211	465	694	414	134	850	400	272	977
744	010	367	122	856	489	314	0,56144	[illegible]	492	212	926	630	348	0,54053
745	111	465	490	933	456	390	122	841	568	288	0,54002	111	124	129
746	006	543	278	0,51011	41	113	199	924	415	364	078	190	000	205
747	004	422	356	089	421	090	216	0,56000	722	144	154	566	573	280
748	961	100	434	141	499	626	343	077	798	510	230	912	400	344
749	0,48042	199	513	243	076	705	430	194	474	901	306	0,55011	724	420
750	121	067	591	323	0,61044	782	500	234	401	064	383	492	800	504
751	499	935	644	401	141	860	484	001	0,54429	148	458	169	876	579
752	274	0,48014	111	474	244	432	062	084	104	424	535	445	951	654
753	356	092	824	456	444	0,41014	149	464	181	444	411	411	0,56027	729
754	434	111	903	634	344	091	416	528	263	474	687	496	103	804
755	514	249	981	712	442	100	493	614	335	0,55040	700	172	170	880
756	593	321	0,48064	790	410	244	[illegible]	691	411	127	839	548	004	955
757	671	406	138	895	597	223	0,57047	700	487	144	414	024	330	0,54001
758	760	184	216	946	410	400	121	847	563	374	99	700	405	106
759	429	462	294	0,50024	132	410	20[illegible]	932	044	354	0,54067	775	480	181
760	901	540	373	102	834	664	778	994	111	131	142	041	550	255
761	444	118	150	180	401	632	355	0,57074	143	550	216	926	631	332
762	0,49064	797	929	267	434	114	132	147	870	444	294	0,55012	101	407
763	144	874	441	338	0,05044	701	409	229	947	440	470	410	782	451
764	222	444	656	414	140	901	486	304	0,57024	717	446	163	858	557
765	301	0,59032	148	490	418	942	463	381	400	810	822	229	934	620

---

[4] Lunge, chemisch-technische Untersuchungsmethoden Bd. I, S. 480 und 418. Die Lungesche Arbeitsweise hat den Nachteil, daß die Apparatur ziemlich teuer und das Arbeiten mit Quecksilber unangenehm ist. Hieran haben auch die neueren Modifikationen verschiedener Analytiker wenig geändert.

[5] Arbeitet man auf diese Weise, so erspart man den lästigen Kühler und hat dadurch die gesamte Apparatur wesentlich vereinfacht. Man liest zudem über Wasser und nicht über Natronlauge den Stand des NO ab.

Google

Ein Beispiel wird die Anwendung der nebenstehenden Tafel besser erläutern.

Angenommen, es seien 0,5 g Nitrozellulose eingewogen worden.

Erhalten wurden 75 ccm NO bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstand von 755 mm. Der Faktor steht also in der 4. senkrechten Reihe (von links gerechnet) und der 15. wagerechten Reihe (von oben gerechnet). Die angegebene Zahl heißt 634, die zugehörenden Zehntel und Hundertstel, die, da sie für eine Reihe von Zahlen gleich sind, weggelassen worden sind, findet man durch Verfolgen der senkrechten Reihe von unten nach oben. Die Zahl beträgt in diesem Falle also 0,57634. Gefunden wurden 75 ccm NO mit 0,57634 multipliziert ergibt 41,2255 mg N oder rund 0,0412 g N. Da die Einwage aber 0,5 g betrug, hätte sie 8,24% N enthalten.

Einen ungefähren Anhalt über den N-Gehalt der nitrierten Baumwolle gewährt auch eine kurze Untersuchung im Polarisationsmikroskop. Man kann hierzu ganz einfache Apparate benutzen, wie sie zu mineralogischen Untersuchungen gebraucht werden. Etwas Nitrozellulose wird mit Alkohol befeuchtet unter das Mikroskop gebracht; die Fasern müssen alsdann im polarisierten Lichtstrahl rein gelblich aussehen. Blaue Fasern deuten auf einen zu hohen Stickstoffgehalt. Ferner darf trockene Kunstseiden-Nitrozellulose, zu einer Kugel geballt und durch eine Flamme geworfen, kein Feuer fangen. Zur Konstatierung der Trockenheit wird Nitrozellulose mit einem Fließpapier als Unterlage angezündet. Ist sie trocken, so verpufft sie so schnell, daß das Fließpapier nicht in Brand gerät bezw. versengt wird.

Die Untersuchung der Stabilität von Kollodiumwolle ist in Kunstseidefabriken minder wichtig. Zu ihrer Bestimmung bringt man etwa 3 g gut getrocknete Wolle in ein sogen. Testgläschen und erhitzt dieses auf einem Wasserbade auf 80°. Ist diese Temperatur erreicht, so verschließt man das Gläschen mit einem Korken, durch den ein Glasstab geht, an dessen unterem Ende ein kleiner Platindrahthaken eingeschmolzen ist und an dem man ein Streifchen Jodkaliumstärkepapier befestigt hat, das vorher etwas mit Glyzerinwasser befeuchtet worden ist. Der Papierstreifen soll etwa 1 cm über der nitrierten Baumwolle hängen. Die Temperatur von 80° wird etwa 15 Minuten konstant erhalten; hat sich bis dahin keine bräunliche Stelle auf dem Papier gebildet, so ist die Stabilität hinreichend. Noch genauer stellt man diese fest, wenn Jodkaliumstärkepapier nach 5 Minuten langem Erhitzen mit Nitrozellulose auf 80° nicht gebläut wird. (Näheres über Stabilitätsuntersuchungen siehe Escales, Die Explosivstoffe II. Heft, Die Schießbaumwolle.)

Zum Auflösen der Kollodiumwolle dienen Aethylalkohol, Aether und Methylalkohol. Letzterer wird hauptsächlich auf Azeton untersucht, da ein größerer Gehalt als 0,5—1% an Azeton dem Faden ein milchiges, opakes Ansehen verleiht. Den Azetongehalt bestimmt man durch Titration mit n/Jodkalium, wobei Jodoform entsteht; als Indikator gebraucht man Stärkekleister.

Bei Untersuchung der fertigen Spinnlösung kommt in Betracht: 1. Der Gehalt an Nitrozellulose, 2. an gelöster Zellulose und 3. die Viskosität.

1. Der Gehalt an Nitrozellulose wird bestimmt, indem man etwa 3 g Spinnmasse in einem großen Wägegläschen abwägt. Bei dicken Kollodium verdünnt man alsdann noch etwas mit einem Gemisch aus 3 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol, damit die Masse dünnflüssiger wird und durch gleichmäßiges Umschwenken des Wägegläschens die Wände leichter bedeckt. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade, oder noch besser auf einer Glühlampentrockenvorrichtung, deren Temperatur nicht über 100° hinausgeht, das Lösungsmittel schnell ab. Durch die Verteilung der Spinnmasse infolge des Umherschwenkens entsteht ein zarter Film, der nach kurzer Zeit nicht mehr nach Alkohol riechen darf. Das Wägegläschen wird mit dem Film zurückgewogen, die Differenz ergibt das Lösungsmittel, so daß sich der Gehalt an Nitrozellulose berechnen läßt. — Eine feste Norm für den Nitrozellulosegehalt der Spinnmasse läßt sich nicht geben, da er zwischen 7 bis 22% in den einzelnen Fabriken schwankt. Die Art des Nitrierens, die Viskosität und damit der zu verwendende Spinndruck, sowie die Art und Weise der Wiedergewinnung der Lösungsmittel wird auf den geeignetsten Gehalt der Spinnmasse an Nitrozellulose von großem Einfluß sein.

2. Der Gehalt an gelöster Zellulose wird folgendermaßen bestimmt. Etwa 15—20 g Spinnmasse werden in einem großen Wägegläschen abgewogen, und hierauf mit hinreichendem Lösungsgemisch in einen 300 ccm Meßzylinder übergespült, was möglichst rasch geschehen soll. Nach dem Auffüllen mit dem Lösungsmittel bis zur 300 ccm Marke schüttelt man den mit einem Glaspropfen verschließbaren Meßzylinder innerhalb 5 Stunden öfters um, läßt die ungelösten Teile absitzen und pipettiert hierauf 100 ccm heraus, bringt sie in ein trockenes Becherglas und dampft das Lösungsmittel ab. Durch die Multiplikation mit 3 erhält man das Gesamtlösliche der Einwage. Da durch die vorhergehende Untersuchung der Spinnmasse nach 1. der Gesamtgehalt an Nitrozellulose bekannt ist, findet man die Menge des Ungelösten durch Subtraktion des gelösten Anteils von dem Gesamtgehalt des Kollodiums an Nitrozellulose. Natürlich muß die Bestimmung unmittelbar nach Beendigung des Auflösungsprozesses in den Gelatiniertrommeln vorgenommen werden.

Die Bestimmung des ungelösten Anteils, der sich aus fremden Beimengungen, nicht nitrierter oder zu hoch nitrierter Zellulose zusammensetzen kann, wird auch in der Weise vorgenommen, daß etwa 2 g trockene Nitrozellulose eingewogen werden; hierauf löst man sie in 300 ccm Lösungsmittel auf und verfährt im übrigen so wie bei der Untersuchung des Kollodiums auf gelöste Zellulose. Zieht man alsdann den gelösten Anteil von der Einwage ab, so erhält man das Unlösliche.

3. Die Bestimmung der Viskosität kann beim Kollodium nicht nach dem gewöhnlichen Prinzip, Messen der Ausflußgeschwindigkeit einer gegebenen Menge Flüssigkeit aus einer gegebenen Oeffnung in einer zu bestimmenden Zeiteinheit, erfolgen. Allgemein dürfte wohl die Viskositätsmessung mit dem von [illegible] angegebenen Apparat erfolgen. Für die Untersuchung von Spinnkollodium besteht der Apparat aus einer Glasröhre mit einem lichten Durchmesser von 18 mm, die etwa 60 cm lang ist; an beiden Enden ist er mit Glaspropfen verschließbar, an einem Ende des Rohres ist ein Glashahn derart angebracht, daß der Kubikinhalt des kleineren Rohrabschnittes bei geschlossenem Hahn und Stopfen 3 ccm beträgt, die durch eine Bürettengraduierung in drei einzelne ccm geteilt sind. Beim Gebrauch stellt man das Viskosimeter mit der Hahnseite nach oben und nach Verschluß der andern Seite senkrecht, füllt mit Kollodium etwa bis zur Marke „2 ccm", schließt den Hahn und die Einfüllöffnung und dreht alsdann die Röhre um, so daß jetzt die Hahnseite nach unten steht. Da das Viskosimeter nur bis zur Marke „2 ccm", also nicht ganz gefüllt war, ist jetzt im unteren Teile zwischen Hahn und Einfüllöffnung eine Luftperle vorhanden, welche nach Oeffnen des Hahnes emporsteigt. Auf ihrem Wege

Digitized by Google

nach oben passiert sie im längeren Teile des Rohres zwei Einschnürungen, welche etwa 35 cm auseinander liegen. Die Zeit, welche die Luftblase von der unteren Einschnürungsmarke bis zur oberen braucht, mißt man mit Hilfe einer Stechuhr in Sekunden, was sehr gut geht, da die Luftblase beim Passieren der Verengung eine momentane Verzögerung erleidet. Um die Viskosität bei einer bestimmten Temperatur zu messen, kann man das Rohr noch mit einem Kühlrohr umgeben, durch das Wasser von bestimmter Temperatur fließt. Hat man ein Kollodium von etwa 20% Nitrozellulosegehalt, das unter 10 Atm. Druck versponnen wird, so gebraucht eine Luftblase von [illegible] beispielsweise von Einschnürung zu Einschnürung 150—200 Sekunden.

Einer eingehenden analytischen Überwachung bedarf auch der Denitrierprozeß. Heute wird als Denitrierflüssigkeit wohl allgemein Kalziumsulfhydratlauge (ein Abfallprodukt der nach Le Blanc arbeitenden Sodafabriken) gebraucht, gewöhnlich unter Zusatz von gewissen Stoffen, die wohl katalytisch wirken. In Betracht kommt bei der Lauge der Gehalt an H_2S, die Bestimmung geschieht auf bekannte Weise durch Titrieren mit Jodkalium. Bestimmt wird der Gehalt an H_2S zunächst in der konzentrierten Lauge, der gewöhnlich etwa 10% beträgt, alsdann bei jeder Denitrierung nach dem Verdünnen mit Wasser zur Bestimmung des Konzentrationsgrades. Gegen Ende der Denitrierung stellt man durch eine weitere Titration abermals die Konzentration von H_2S fest. Alsdann wärmt man $^1/_4$ Stunde und titriert zum 3. Male eine Probe der Denitrierflüssigkeit. Hat der Gehalt an H_2S nicht weiter abgenommen, so ist der Prozeß als beendet anzusehen. Zur weiteren Kontrolle der fertig denitrierten Kunstseide dient eine Stickstoffbestimmung nach Schulze-Schlösing, die einen Gehalt an Stickstoff von 0,1 bis 0,5% keineswegs aber mehr ergeben soll.

Da die weiteren Fabrikationsvorgänge bei der Herstellung der Rohseide bei sämtlichen Verfahren ziemlich identisch sind, sollen sie am Schlusse dieses Aufsatzes besprochen werden.

B. Das Kupferoxydammoniakverfahren.

Als Ausgangsmaterialien dienen hierbei Baumwollabfälle bezw. Baumwolle, Raspelkupfer, bezw. Kupfersulfat oder ähnliche Kupfersalze und Ammoniak.

Die Untersuchung der Baumwolle ist bereits bei der Beschreibung der analytischen Methoden des Chardonnet-Verfahrens erfolgt. Die Analyse des metallischen Kupfers, bezw. des Kupfersulfates auf Eisen u. dgl. sowie auch der Hilfsmaterialien für das Entfetten und Bleichen der Baumwolle, der Kühlung der Kupferoxydammoniaklösung usw. dürfte wohl weniger interessieren. Das Ammoniak soll ein spez. Gewicht nicht unter 0,910 haben, also 25prozentig sein. Zur Trockne verdampft darf es höchstens eine Spur von Rückstand hinterlassen. Verunreinigt ist es zuweilen mit kohlensauren Metallverbindungen, Sulfiden, Sulfaten und Chloriden. Namentlich muß es auf Pyridinverbindungen untersucht werden. Qualitativ läßt sich Pyridin durch Zusatz von Salpetersäure im Überschuß nachweisen. Bei Gegenwart von Pyridin entsteht eine gelbliche Farbung. Die quantitative Bestimmung wird gewöhnlich nach Kinzel ausgeführt. 100 ccm Ammoniakflüssigkeit werden mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abkühlen fügt man eine genügende Menge Ätznatron hinzu und destilliert $^1/_2$ des Volumens ab. Zum Destillat setzt man 10 g Quecksilberchlorid, verdünnt auf 400 ccm mit Wasser und destilliert wieder ab. Das Destillat soll nicht mehr als 1 ccm $^n/_{10}$ NaOH (= 0,00948% Pyridin) erfordern, um neutral gegen Methylorange zu reagieren.

Bei der Untersuchung der fertigen Kupferoxydammoniakzelluloselösung kommt hauptsächlich die Feststellung des Gehaltes an Zellulose und an Kupfer, sowie die Viskosität in Betracht. Die Zellulose wird folgendermaßen bestimmt: Zirka 10 g Lösung werden in einem Wägegläschen mit einem kleinen Glasstabe, nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat, abgewogen. Alsdann werden mit Hilfe des Glasstäbchens aus dem Wägeglas möglichst schnell etwa 5 g Lösung herausgenommen und auf eine reine Glasplatte (9×12 cm) gebracht. Hierauf wird das Wägegläschen samt Inhalt und Glasstab zurückgewogen, die Differenz ergibt die Menge Lösung, welche auf die Glasplatte gebracht worden ist. Durch Anpressen einer zweiten Glasplatte von gleicher Größe wird die Masse verteilt, wobei man Obacht geben soll, daß die Masse zusammenhängend bleibt, daß also keine Löcher entstehen. Alsdann werden die beiden aneinander klebenden Glasplatten durch eine schiebende Bewegung voneinander getrennt, hierbei erhält man auf jeder Platte eine dünne Schicht Lösung, deren Ammoniak man an der Luft abdunsten läßt. Darauf spült man die Filme mit verdünnter Salpetersäure von den Glasplatten in ein Porzellanschälchen und laugt sie einigemale mit etwas Salpetersäure, bis sie kupferfrei sind, und mit Wasser, bis die Säure entfernt ist, aus. Alsdann tupft man die Filme mit Filtrierpapier vorsichtig ab und trocknet sie im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, worauf sie gewogen und aus ihrem Gewicht der Prozentgehalt der Lösung berechnet wird. Die Säure mit dem Waschwasser wird zur Kupferbestimmung aufgehoben. Das Kupfer wird alsdann elektrolytisch bestimmt, entweder mit Anwendung bewegter Elektroden oder nach Frary im sog. Schnellelektrolysator. Bei der letzteren Methode spart man an Anschaffungskosten für Platin und hat außerdem mit einem Rührwerk keine Scherereien, da als Anode ein Platindraht und als Kathode ein Platindrahtnetz gebraucht werden kann, während die Flüssigkeit durch ein Solenoid in langsame Bewegung versetzt wird. Die Abscheidung des Kupfers ist in 20 Minuten vollendet.

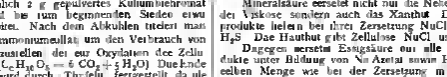
Die Messung der Viskosität muß bei jeder Charge mehrere Male geschehen, da nach ihrem Ergebnis einerseits der Wasserzusatz zur Verdünnung dosiert wird und sie andererseits als Kriterium dafür dient, wieviel Ammoniak bei der Evakuierung zur Erzielung einer ammoniakarmen Lösung entfernt worden ist, weil mit abnehmendem Ammoniakgehalt die Lösung zähflüssiger wird. Ihre Bestimmung geschieht entweder mit dem Englerschen Viskosimeter oder einfacher dadurch, daß man die Zeit bestimmt, welche die Zelluloselösung notwendig hat, aus einer Pipette mit ziemlich weiter Auslauföffnung auszufließen. Natürlich müssen die Daten der Viskosität einer normalen Lösung bekannt sein.

Als Fällbad wird für Kupferseide entweder Schwefelsäure oder warme Natronlauge usw. mit einem Zusatz namentlich von Kohlehydraten gebraucht. Die Konzentration der Säure oder der Lauge wird durch Titration gemessen. Bei der Bestimmung des Gehaltes etwa von Glukose im Fällbade titriert man mit Fehlingscher Lösung.

C. Das Viskoseverfahren.

Im Gegensatz zum Chardonnet- und Kupferoxydammoniakverfahren stellt man die Viskoseseide aus Zellstoffpappe dar. Eine gute Pappe ist aber eine Vorbedingung für eine gute Viskose. Ihre Untersuchung erstreckt sich auf die Feststellung ihres Aschengehaltes, ihres Feuchtigkeitsgrades und ihres Gehaltes an sog. [illegible]

Digitized by Google



Zellulose (α Zellulose), sowie Hemizellulose (β Zellulose) und „immer lösliche" Zellulose (γ Zellulose).

Die Bestimmung des **Aschegehaltes** geschieht, indem 5—10 g in kleine Stücke geschnittene Pappe in einem vorher gewogenen Tiegel nach bekannter Weise allmählich verascht, geglüht und alsdann gewogen wird. Da ein eventueller hoher CaO-Gehalt der Pappe von sehr schädlichem Einfluß auf die Viskose sein kann, schließt sich hieran die Bestimmung des Kalziumoxydes in der Asche nach bekannter Weise durch Ueberführung in Kalziumoxalat und Glühen desselben bezw. Titrieren mit Permanganat.

Zur Feuchtigkeitsbestimmung werden 5—10 g Pappe bei 90—95 im Wägegläschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was innerhalb einer Stunde erfolgen soll.

Der **Zellulosegehalt** der Pappe wird folgendermaßen bestimmt: 10 g grob geschnittene Pappe werden mit 50 ccm Merzerisierlauge, also von etwa 17—18% NaOH-Gehalt, zerknetet und 30 Minuten stehen gelassen; dann wird die merzerisierte Fasermasse mit 50 ccm H_2O verrieben, in einen Buchnertrichter mit feinem Baumwollfilter gebracht und aus ihr die alkalische Lösung der β und γ Zellulose samt den Verunreinigungen vermittelst einer Saugpumpe abgezogen. Nachher wird die in NaOH unlösliche α Zellulose mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis keine alkalische Reaktion mehr eintritt, was etwa nach 10—12maligem Auswaschen mit je 50 ccm Wasser eintritt. Schließlich wird die α Zellulose mit heißer verdünnter Essigsäure durchtränkt und mit heißem Wasser 6—8mal gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung der β Zellulose geschieht in der Weise, daß dem alkalischen Filtrat solange konzentrierte Essigsäure zugesetzt wird, bis eine deutlich saure Reaktion erfolgt. Dabei wird die β Zellulose in fein verteiltem Zustande abgeschieden und die Färbung des braunen Filtrats bedeutend heller. Zur besseren Koagulation des Niederschlages wird auf dem Wasserbade bei 100° solange erhitzt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Alsdann filtriert man durch ein feines Baumwollfilter, wäscht die β Zellulose 6—8mal mit heißem Wasser aus, bringt sie in eine Porzellanschale, trocknet und wägt.

Den Gehalt der Pappe an γ Zellulose und Verunreinigungen bestimmt man aus der Differenz.

Soll der Gehalt an **Gesamtzellulose**, also an α, β und γ Zellulose direkt bestimmt werden, so wird folgendermaßen verfahren: 0,25 g Pappe werden mit 25 ccm 17proz. Natronlauge gut verrieben. Nach etwa einer halben Stunde werden zuerst 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und bald darnach 40 ccm, um die gesamte Zellulose aufzulösen. Dann werden allmählich 2 g gepulvertes Kaliumbichromat zugegeben und bis zum beginnenden Sieden etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen titriert man mit $\frac{n}{5}$ Ferro-Ammoniumsulfat, um den Verbrauch von Sauerstoff festzustellen, der zur Oxydation der Zellulose nötig war ($C_6H_{10}O_5 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O$). Das Ende der Filtration wird durch „Tüpfeln" festgestellt, da als Indikator Kaliumferrizyanid dient.

Bekanntlich wird die Pappe, nachdem sie merzerisiert worden ist und noch ihr dreifaches Gewicht an Merzerisierlauge enthält, einige Zeit sich selbst überlassen, wobei ihr Gehalt an Zellulose und Alkali festgestellt wird. Zur Bestimmung des Zellulosegehaltes werden 5 g abgewogen und gut ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Darauf werden sie getrocknet und gewogen, alsdann ihr Gewicht auf 100 g Einwage umgerechnet.

Im Waschwasser bestimmt man den Gehalt an NaOH und Na_2CO_3 (bezw. $NaHCO_3$) durch Titrieren mit Normalsäure unter Verwendung von Phenolphtalein und Methylorange als Indikatoren.

Von großer Wichtigkeit ist auch die ständige **analytische Kontrolle der Viskoseflüssigkeit**. Festgestellt werden muß ihr Zellulosegehalt, ihr Gehalt an Gesamtalkali und ihr Gehalt an Alkali, das an Xanthat gebunden ist.

Der **Zellulosegehalt** wird wie folgt bestimmt: 2—4 g Viskose werden ebenso mit Hilfe eines Glasstäbchens, wie es bei der Zellulosebestimmung des Kupferoxydammoniaks beschrieben worden, indirekt abgewogen und auf einer 9×12 cm Glasplatte möglichst gleichmäßig, also ohne Löcher und Nebenflecke durch Neigen der Platte ausgebreitet und bei 60—70° getrocknet. Alsdann bringt man die Platte mit dem starren Film in eine konzentrierte Kochsalzlösung, welche sich in einer photographischen Entwicklerschale befindet und läßt sie solange darin, bis der Film frei von rotbraunen Flecken ist. Hierauf zieht man das Häutchen vorsichtig ab und bringt es sofort in eine 5proz. HCl-Lösung. Nach zirka 5—10 Minuten ist der ursprüngliche Xanthatfilm in einen Zellulosefilm übergeführt worden. Hierauf wird er mehrmals mit Wasser ausgewaschen, bei 90—95° getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung des **Gesamtalkalis** gestaltet sich folgendermaßen: 25 g Viskose werden in einem Wägeglas möglichst genau abgewogen und alsdann in einen 250 ccm Meßkolben gebracht, der mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt wird. Von dieser auf das Zehnfache verdünnten Viskoselösung werden nun 25 ccm herauspipettiert und in einem gewöhnlichen Literkolben mit 500 ccm H_2O verdünnt unter Zusatz einiger Tropfen Methylorange. Hierauf säuert man aus einer Bürette die Viskoselösung mit n Schwefelsäure an, wobei die Lösung rot und durch die ausgeschiedene Zellulose trübe wird. Alsdann erhitzt man auf 90—95°, kühlt zur Zimmertemperatur ab und titriert mit n-NaOH-Lösung zurück. Aus der Differenz der verbrauchten Anzahl ccm bei beiden Titerflüssigkeiten läßt sich der Gehalt an Alkali in 2,5 g Viskose berechnen.

Die Bestimmung des an Xanthogenat gebundenen Alkalis ist insoweit wichtig, als man aus ihr auf das Alter der Viskose schließen kann. Mit zunehmendem Alter polymerisiert sich nämlich die Zellulose in der Viskose, wobei das Verhältnis von NaOH zu Zellulose kleiner wird. So enthält beispielsweise ein Xanthogenat, dem ein Zellulosemolekül mit 18 Kohlenstoffatomen zugrunde liegt, 8,23% NaOH, dagegen ein Xanthat mit 30 Kohlenstoffatomen 4,94% NaOH.

Der im weiteren beschriebenen Methode liegen folgende Tatsachen zugrunde:

Mineralsäure zersetzt nicht nur die Nebenprodukte der Viskose, sondern auch das Xanthat. Die Nebenprodukte liefern bei ihrer Zersetzung NaCl, CO_2 und H_2S. Das Xanthat gibt Zellulose, NaCl und CS_2.

Dagegen zersetzt Essigsäure nur alle Nebenprodukte unter Bildung von Na-Azetat sowie H_2S in derselben Menge wie bei der Zersetzung mit Mineralsäuren. Das Xanthat bleibt an sich unverändert, reagiert aber, wenn man den H_2S-Gehalt, der durch Essigsäure freigemacht worden ist, mit Jod bestimmen will, in folgender Weise:

Xanthat
Xanthat
Cell—S—C
C—S—Cell
S Na
Na S
+ J
J +
⇌ Cell—S—C—S—S—C—S—Cell
+ 2 Na J

Digitized by Google

Je zwei Moleküle Xanthat spalten also ihren Na-Gehalt ab, wobei sie sich polymerisieren und 2 NaJ bilden.

Demnach wird man beim Titrieren der mit Essigsäure versetzten Viskose mehr Jod verbrauchen, als bei der mit Mineralsäure versetzten Viskose und zwar um so viel mehr als zur Bildung von Natriumjodid nötig. Daraus läßt sich aber der Gehalt an NaOH sehr leicht berechnen.

Zur praktischen Ausführung verdünnt man in zwei 3 Literflaschen je 25 ccm der auf das Zehnfache verdünnten Viskoselösung, die man, wie oben erwähnt, herstellt, mit 2 Liter Wasser. Der Flasche I setzt man 25 ccm n Schwefelsäure zu und schüttelt kräftig, damit sich die ausgefallene Zellulose zusammenballt. Zur Flasche II fügt man 25 ccm normaler Essigsäure zu, wobei keine Trübung entstehen darf. Natürlich muß sorgfältig acht gegeben werden, daß kein Schwefelwasserstoff entweicht. Nach 10—15 Minuten titriert man den Inhalt jeder Flasche mit $\frac{n}{N}$ J-Lösung. Als Indikator dient Stärke. Angenommen, man verbrauchte bei Flasche I x ccm und bei Flasche II y ccm. Alsdann läßt sich der Gehalt an NaOH nach folgender einfacher Formel berechnen:

$(y - x) \times 0{,}004 \times 40 = \%$ NaOH im Verhältnis zur Viskose. Dann ist weiter $\frac{\%\ \text{NaOH} \times 100}{\%\ \text{Zellulose in der Viskose}}$ gleich dem Prozentgehalt an NaOH im Verhältnis zur Zellulose und es kann daraus geschlossen werden, ob ein C_1 oder C_{12} oder C_{11} usw. Xanthat vorliegt.

Ferner gibt es noch eine direkte Methode zur Bestimmung des an Xanthat gebundenen NaOH in der Viskose sowie den Verhältnissen von Schwefel zu Zellulose im Xanthat.

Zu ihrer Ausführung macht man möglichst schnell ca. 12 Films auf Glasplatten (9×12), wobei man die rohe Viskose von ihren Nebenprodukten dadurch reinigt, daß man die konzentrierten Kochsalzlösungen, die man zur Herstellung der Films benutzt, mehrmals wechselt. Man erhält dadurch reine feuchte Xanthatfilms (der Gehalt an NaCl ist bedeutungslos), welche man mit Fließpapier abpreßt und dann schnell abwiegt und zwar ungefähr 5 g für die $\frac{NaOH}{Cell.}$-Bestimmung und 5 g für $\frac{S}{Cell.}$-Bestimmung. Die ersten 5 g werden mit Wasser übergossen und dadurch ziemlich gelöst. Man versetzt die Lösung alsdann mit überschüssiger n Mineralsäure, erhitzt auf 90°, kühlt zur Zimmertemperatur ab und titriert mit n NaOH-Lösung zurück. Die ausgeschiedene Zellulose wird mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Durch die Titration wurde der Gehalt an NaOH gegeben, die vorhandene Zellulose wurde gewichtsanalytisch bestimmt, so daß das Verhältnis zwischen NaOH u. Zellulose nun leicht prozentual berechnet werden kann.

Für die $\frac{S}{Cell.}$-Bestimmung werden die Films, deren Zellulosegehalt nach der vorhergehenden Bestimmung bekannt ist, in einen 150 ccm Meßkolben gebracht, hierauf werden 100 ccm 2—3proz. schwefelfreier NaOH-Lösung zugesetzt und mit Brom im Ueberschuß oxydiert. Dann wird auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis alles überschüssige Brom entfernt ist. Nach dem Abkühlen säuert man mit HCl an, verdünnt auf 250 ccm, filtriert 200 ccm durch ein trockenes quantitatives Filter ab und versetzt das Filtrat ($^4/_5$ der Gesamtmenge) mit $BaCl_2$-Lösung. Das ausgefallene Bariumsulfat wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und hierauf gewogen, worauf sich der Gehalt an S im Verhältnis zur Zellulose berechnen läßt.

Von Bedeutung ist auch die sog. „Phenolphtaleinzahl", welche die Menge der Nebenprodukte in der Viskose, welche mit Phenolphtalein reagieren, bestimmt, unter der Voraussetzung, daß der Gehalt des an Xanthat gebundenen Na bekannt ist.

Eine gereinigte Viskose resp. das reine Xanthat liefert identische Zahlen für die alkalimetrische und jodometrische Bestimmung des Na, gleichviel ob Phenolphtalein oder Methylorange als Indikator angewandt wird, wie aus der Formulierung hervorgeht:

$$1)\ CS{<}\begin{matrix}Ox^{*)}\\SNa\end{matrix} + HCl = CS{<}\begin{matrix}Ox\\SH\end{matrix} + NaCl$$

$$2)\ 2\left(CS{<}\begin{matrix}Ox\\SNa\end{matrix}\right) + 2\,J = \begin{matrix}CS{<}\begin{matrix}Ox\\S\end{matrix}\\ \quad |\\ CS{<}\begin{matrix}S\\Ox\end{matrix}\end{matrix} + 2\,NaJ$$

Eine rohe Viskose aber enthält NaOH, Na_2CO_3,

$$Na_2CS_3 \text{ usw } + CS{<}\begin{matrix}Ox\\SNa\end{matrix}$$

Bei „neutraler" Reaktion (Phenolphtalein) sind die Verbindungen der Kohlensäure in NaCl übergeführt, die Thiokohlensäureverbindungen gehen über in Bikarbonate bezw. äquivalente Salze. Deshalb gestaltet sich die Ausführung wie folgt:

25 ccm auf das Zehnfache verdünnte Viskose werden mit 1000 ccm Wasser versetzt und mit n Säure unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein titriert. Alsdann werden weitere 25 ccm der verdünnten Viskoselösung mit überschüssiger n Säure in Gegenwart von Methylorange versetzt, auf 80—90° erhitzt und nach dem Abkühlen mit n NaOH-Lösung zurücktitriert. Die Differenz in den titrimetrisch erhaltenen Werten gibt Aufschluß über die Nebenprodukte.

Die Viskosität der Viskose wird ebenso bestimmt wie bei dem Kupferoxydammoniakverfahren. Gemessen wird sie durch den Vergleich mit reinem Glyzerin von 30° Bé. Ist beispielsweise die Viskosität des Glyzerins gleich der der Viskose, so hat die Viskose eine Viskosität von 1.

Mehrmals am Tage muß in der Viskoseindustrie das Fällbad analytisch kontrolliert werden. Die Untersuchungsmethoden [illegible] dürften wohl bekannt sein. So wird das Ammonsulfat nach Kjeldahl, die Glukose mit Fehlingscher Lösung usw. festgestellt.

Nach der Desulfurierung des Viskosefadens ist seine weitere Behandlung analog mit der der übrigen Verfahren, d. h. die Fäden werden gebleicht, getrocknet und verkaufsfertig gemacht.

Eine analytische Ueberwachung fordert nur noch die Bleichlösung. Man bleicht entweder mit verdünnter Eau de Javelle-Lösung oder, wie jetzt wohl allgemein, mit Bleichflüssigkeiten, die durch die elektrolytische Zersetzung des Kochsalzes entstehen. Eine chemische Untersuchung des mit Petroleum denaturierten Kochsalzes kommt wohl selten in Frage und würde sich höchstens auf die Bestimmung der für die Elektrolyse schädlichen Salze wie Magnesiumsulfat usw. erstrecken, wohl aber die Bestimmung der Bleichlösung an wirksamem Chlorgehalt. Da dieser 1—2 g im Liter betragen soll, läßt er sich auf bekannte Weise durch Titration mit Jodkalium feststellen.

---

*) x-Zellulosereste

Bleicherei, Reinigung und Merzerisation in der Kunstseidenfabrikation

Von Dr. Franz Erban, Wien.

Während es in der Bleicherei von Faserstoffen für Zwecke der textilindustriellen Verarbeitung in vielen Fällen nur erforderlich ist, eine reine weiße Faser zu erzielen und im übrigen möglichst gute Erhaltung der mechanischen Eigenschaften angestrebt wird, muß in der Verarbeitung des Materials für die Zwecke der Kunstseidenfabrikation der Hauptwert auf Gewinnung eines chemisch reinen Zellulosematerials gelegt werden. Berücksichtigt man außerdem, daß man meist nicht von Rohbaumwolle, welche nur die natürlichen Bestandteile enthält, ausgehen kann, sondern mit Rücksicht auf den Preis gezwungen ist, Abfallmaterial zu verwenden, das außerdem durch die Behandlung auf den Maschinen mit Schmieröl, mehr oder weniger oxydiertem Metallstaub, Schmutz von den Händen der Arbeiter verunreinigt und teilweise in unlösliche Seifen übergegangenen Fettflecken etc. beladen ist, so läßt sich wohl begreifen, daß es keine leichte Aufgabe ist, daraus durch die Bleichung ein von allen bei den folgenden chemischen Prozessen möglicherweise störenden Verunreinigungen freies Zellulosematerial zu gewinnen.

Ich habe bereits auf einige Momente, welche hier bei zu berücksichtigen sind, in einer früheren Arbeit über die Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Baumwolle (Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, Heft 23, S. 433) hingewiesen und möchte heute ein System besprechen, das in allen Details praktisch ausgearbeitet, bereits in vielen Kunstseiden- und Zelluloidfabriken angewandt wird und kürzlich in der „Revue de l'Exportation allemande" ausführlich beschrieben war. Dasselbe verdankt seine Ausbildung dem bekannten Spezialisten Alfred Kühn in Leipzig (Norden 41), welcher sich seit mehr als 20 Jahren mit der Einrichtung von Bleichereien beschäftigt und die hierbei gewonnenen Erfahrungen für die Verbesserung der Methoden benützt hat.

Das zu bleichende Material, sei es lose Faser- oder Fabrikationsabfall, wird zunächst in geeigneter Weise einer mechanischen Vorreinigung unterzogen, dann mit Hilfe einer pneumatischen Transporteur-Vorrichtung in den kombinierten Vorbereitungs- und Kochapparat geschafft, welcher eine besondere Konstruktion Kühns repräsentierend, mit einem interessanten Mechanismus zum Füllen versehen ist. Die zugeführte Baumwolle wird durch einen Injektor in Verbindung mit Sprinklern mit einer leicht und rasch netzenden Flüssigkeit behandelt und genetzt, was ein schnelles und gleichmässig dichtes Ablagern des Materials auf dem Siebboden des Kessels zur Folge hat, so daß die Füllung des Apparates rasch und ohne die sonst notwendigen mühsamen Manipulationen des Einstampfens erfolgt und man eine sehr gute Ausnützung des Kocherraumes erzielen kann, indem ein Kessel von 2 m Dm. und 2 m Höhe 800—1000 kg Rohmaterial faßt. Die hierbei abtropfende überschüssige Flüssigkeit gelangt vom Kessel in ein Reservoir zurück und wird neuerdings dem Injektor zugeführt. Die Füllung eines Kessels von den angegebenen Dimensionen dauert ca. $^1/_2$ Stunde. Hierauf wird die Füll- und Netzvorrichtung entfernt und durch einen entsprechend befestigten perforierten Siebdeckel ersetzt, welcher das Material festhält und ein Wegschwemmen von Flocken durch die zirkulierenden Flotten, Verlegen und Verstopfen der Rohre etc. oder Störung der Zirkulationsapparate verhütet. Durch die nun folgende Zirkulation der Vorkochungslauge wird nicht nur das Material in allen seinen Teilen vollständig genetzt und durchtränkt, eingeweicht, geöffnet, sondern auch der anhaftende Schmutz gelockert, so daß durch diese Manipulation bereits ein beträchtlicher Teil der Verunreinigungen abgelöst und entfernt wird und das Material in rationellster Weise für die folgende Kochung vorbereitet ist. Durch das sukzessive Anwärmen der Vorbereitungslauge wird dabei auch Kessel samt Inhalt auf Kochtemperatur gebracht.

Der Kessel wird dann unter Benützung eines pat. Deckelverschlusses luft- und dampfdicht geschlossen, die Vorbereitungslauge abgelassen und durch eine frische Kochlauge, welche behufs besserer Wirkung Zusätze geeigneter Oelpräparate enthält, ersetzt. Nachdem die noch im Kocher und Material enthaltene Luft mit Hilfe einer automatischen Einrichtung entfernt ist, beginnt man mit der Kochung unter Hochdruck, welche mit Rücksicht auf die Vorbereitung nur 4—6 Stunden, je nach Beschaffenheit des Materials erfordert, wobei man eine vollständige Entfettung und Zerstörung der Verunreinigungen erzielt. Hierauf wird im Kocher gut abgewässert. Eine elektrisch betriebene Transporteinrichtung befördert sodann das gekochte Material in den ebenfalls mit Zirkulationseinrichtung ausgestatteten Bleichapparat, worin man es ca. 2—4 Stunden mit einer mäßig schwachen, aber klaren Lösung von Chlorkalk, Chlorsoda oder elektrolyt. Bleichlauge von ca. $^1/_3$ Bé entsprechend ca. 2 gr wirksamem Chlor im Liter behandelt, was bei der durch das Kochen erzielten gründlichen Vorreinigung zur Entfärbung genügt, so daß in der kurzen Zeit die Gefahr einer Oxyzellulosebildung ausgeschlossen ist. Auf das Bleichbad folgt wieder ein gründliches Abwässern im Apparat, dann wird es $^1/_2$ Stunde unter Zirkulation gesäuert und abermals abgewässert, wozu ein Mann zur Beaufsichtigung genügt.

Die so erhaltene Faser ist rein weiß, frei von Oxy- und Hydrozellulose, Fettstoffen und Aschenteilen und zeichnet sich durch leichte Netzbarkeit aus, was für weitere chem. Behandlungen wichtig ist.

Aus dem Bleichapparat fällt die Baumwolle in einen Behälter, der schon in Verbindung mit der Waschmaschine steht, in welcher die Baumwolle nochmals mechanisch durchgespült und dann automatisch ausgeworfen und zur Schleuder gebracht wird, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Die geschleuderte Baumwolle wird nun einer Naßzupfmaschine vorgelegt, um sie in kleine Flocken zu verteilen und gelangt endlich zur Trockenmaschine.

Durch die zweckmässige Disposition der Apparate wird die Handarbeit auf ein Minimum reduziert und gestattet der rationell ausgeführte Kochprozeß die Manipulation innerhalb eines Arbeitstages ohne Ueberstunden durchzuführen. Auch bezüglich der Materialkosten hat sich das Verfahren als sehr ökonomisch erwiesen.

Was die Reinheit der gebleichten Faser betrifft, so wurde bei Analysen, die vom Zentral-Laboratorium für technisch wissenschaftliche Untersuchungen in Neu-Babelsberg ausgeführt wurden, in einer amerik. Baumwolle 0·10% Asche und 0·11% Fett, in einer ostindischen 0·07% Asche und 0·06% Fett gefunden, was gewiß als ein sehr befriedigendes Resultat zu bezeichnen ist.

Wenn es in speziellen Fällen für die Herstellung von Zellulosepräparaten notwendig erscheint, dieselbe in Oxy-, Hydro- oder Natronzellulose überzuführen, so wird man trotzdem gut tun, das Material vorher zu bleichen, da nur in diesem Falle ein leichtes Netzen der Faser mit den anzuwendenden Agentien und eine vollständige Umwandlung zu erzielen ist, während sonst leicht Stellen, die zu schwer oder gar nicht benetzt werden, unverändert bleiben und das erhaltene Produkt durch ihre Beimengung beeinträchtigen.

Eine Zusammenstellung der zum Merzerisieren von loser Baumwolle vorgeschlagenen oder in Be-

tracht kommenden Methoden habe ich in der „Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie", 1907, S. 349 und 390 veröffentlicht und wäre von den neueren Systemen des Merzerisieren in der Zentrifuge noch Kleinewefers D. R. P. 181927 unter Benützung eingelegter spiralförmig gebogener Siebbleche, welche die Fasern zusammenpressen und das Schrumpfen hindern sollen, zu erwähnen.

Ähnlich dem Verfahren von Kleinewefers ist ein im D. R. P. 204512 von Heberlein & Co. in Wattwil, Schweiz, beschriebenes Verfahren[1]), welches von der Verwendung von Einsatzblechen absieht und die Baumwolle im Innern der perforierten Trommel oder eventuell im Zwischenraum zweier konzentrischer perforierter Mäntel einfüllt und nun dann die Lauge in die Schleudertrommel einführt, wenn die Geschwindigkeit eine so große ist, (15—50 Touren p. Sek.) daß der durch die Fliehkraft im Material selbst erzeugte Druck genügt, um beim Merzerisieren und folgenden Auswaschen ein Schrumpfen zu verhüten. Ein entsprechendes engl. Patent 4528 von 1907 findet sich in der „Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie" 1908, 249.

Karl Ahnert in Chemnitz meldete 1907 unter Nr. 14450 ein Verfahren zum Merzerisieren loser Baumwolle unter Anwendung von Druck an, das dann als D. R. P. 209428 erteilt wurde (Oest. Woll- und Lein.-Ind. 1909, 438, Leipziger Monatsschrift für Textil-Ind. 1909, 218). Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, die Baumwolle behufs gleichmäßiger Verteilung des Druckes zwischen Siebplatten einzulegen, dann unter Erwärmung einzunetzen, also kochend zu netzen und nun mehr stark zusammenzupressen, worauf dann die Merzerisation durch Imprägnieren mit einer besonders zusammengesetzten, leichter netzenden Lauge — wahrscheinlich mit Alkohol- oder Glyzerinzusatz, da Ölpräparate sich schon aussalzen oder die Lauge gallertig verdicken — erfolgt. Nach dem Durchtreiben der Lauge muß in gleicher Weise unter Druck gewaschen und gesäuert werden, ehe man die fertige Baumwolle herausnimmt. Wahrscheinlich wird dadurch, daß beim Eindringen der Lauge in die mit kochendem Wasser genetzte Faser eine Erwärmung der Lauge bewirkt wird, welche die Quellung verringert und dadurch das Eindringen ermöglicht. Eine weitere Entwicklung in der Richtung der Anwendung heißer Lauge repräsentiert das folgende Patent desselben Erfinders.

Karl Ahnert in Chemnitz ließ sich durch D. R. P. 225704 (angem. 8. Sept. 1909)[2]) eine Methode zum Merzerisieren von loser Baumwolle schützen, welche den Uebelstand, daß das Imprägnieren der fest eingepreßten Baumwolle mit kalter konzentrierter Lauge durch das starke Aufquellen der äußeren sehr schwierig und ungleich ist, dadurch vermeidet, daß er die fest eingepackte lose Baumwolle mit heißer Lauge imprägniert, durch Schleudern oder Saugen vom Ueberschuß befreit, was beides leicht gelingt, da in heißer Lauge keine Quellung eintritt, und dann die Baumwolle mit der darin gebliebenen Lauge liegen und erkalten läßt, ehe er sie auswäscht.

Handelt es sich um ein Merzerisieren als Vorstadium für Viskosefabrikation, so verwendet man meist das Zellulosematerial, das im Holländer auf 2 mm Faserlänge gemahlen und auf 50% Wassergehalt geschleudert ist. Auf 2 Teile trockener Zellulose rechnet man 1 Teil festes Ätznatron in 4—6 Teile Wasser gelöst. Die Merzerisation wird entweder im Kollergang vorgenommen, indem man die Zellulose unter [illegible] zerkleinern läßt, oder man mischt in einer Misch- und Knetmaschine die Zellulose mit der zehnfachen Menge 18%iger Lauge gut durch und läßt nach ½—1 Stunde abtropfen; dann wird geschleudert und gemahlen, worauf man in beiden Fällen durch ein Sieb von 6 mm Maschenweite passiert, abkühlen läßt und in geschlossenen Fässern, damit nicht zu viel Kohlensäure angezogen wird, bis zur Verarbeitung aufbewahrt. Bei 10—14° C hält sie sich 10 Tage brauchbar, bei 20—30° C höchstens 1 Tag. Der Sodagehalt darf 5% des vorhandenen Alkalis nicht übersteigen. Durch längeres warmes Lagern oder Berührung mit Luft zersetzte Natronzellulose gibt eine dünnflüssige Viskose und regeneriert eine mehr brüchige Zellulose. Weiter auf den Prozeß einzugehen, liegt nicht in meiner Absicht, da dies schon Details der Viskosefabrikation sind und ich nur die Vorbereitung der Zellulose für diese weiteren chemischen Prozesse zu besprechen beabsichtige.

Man sollte nun annehmen, daß die aus chemisch reiner Zellulose gewonnene Kunstseide ein so reines Produkt ist, daß es gar keiner weiteren Bleiche bedarf, doch ist dies in der Praxis nicht der Fall und muß, um ein schönes Weiß zu haben, die Kunstseide gebleicht werden.

Bei der Wahl des dazu anzuwendenden Verfahrens muß jedoch berücksichtigt werden, daß die meisten der bisher im Handel befindlichen Kunstseiden im nassen Zustande und noch mehr in der Hitze viel weniger fest sind wie trocken, und da es außerdem der Hauptsache nach feine Fäden sind, die sich leicht verwirren, so ist zu viel Manipulieren zu vermeiden. Außerdem ist zu beachten, daß fett- oder wachsartige harzige Stoffe, die am Wege der Vorseifung zu entfernen wären, um den folgenden Agentien das Eindringen in den Hohlraum der Faser zu ermöglichen, nicht vorhanden sind, und wenn man aus technischen Gründen der Zellulosemasse gewisse Fettstoffe wie z. B. acetyliertes Rizinusöl zugibt, so will man, daß dieselben in der Masse bleiben. Außerdem wirken alkalische Flüssigkeiten in der Hitze ungünstig auf viele Kunstseiden ein, sei es daß sie esterartige Verbindungen spalten oder auf andere Weise aufschließend wirken, jedenfalls verursachen sie erhebliche Festigkeitsverluste. Man wird daher zweckmäßig von der sonst üblichen alkalischen Kochung absehen und sich damit begnügen, eventuelle oberflächliche fettige Verunreinigungen durch eine Behandlung mit lauwarmer Tetrapollösung oder ähnlich wirkenden Präparaten zu entfernen.

Ueber das Bleichen von Nitrozellulosekunstseide berichtete kürzlich A. Deitz in der „Chem. Zeitung" 1911, 189, vgl. auch Nr. 6, S. 111 dieser Zeitschrift. Er empfahl die vom Denitrieren kommende, im aufgequollenen Zustand befindliche, graugrüne Seide (wahrscheinlich enthält sie Spuren Schwefelammon) mit Marseiller oder Monopolseife ½ St. bei 60° C. zu seifen und dann noch warm, ohne die Seife herauszuspülen, in ein schwaches Chlorsoda-Bleichbad zu bringen, worin die Entfärbung sehr rasch erfolgen soll. Der Grund dürfte weniger im leichteren Eindringen — die Kunstseide hat nicht wie die Baumwolle ein Lumen — sondern in der spezifischen Wirkung der kombinierten Chlorsoda-Seifenlösung, da ja das Garn noch Seife enthält, zu suchen sein und repräsentiert eine Anwendung des Bleichverfahrens nach D. R. P. 176609, welches ja auf der Benützung dieser Reaktion beruht. Diese mit Nitrozellulosekunstseide gemachten Erfahrungen stehen in Uebereinstimmung mit Versuchen, welche ich in größerem Maßstabe mit Viskoseseide durchzuführen Gelegenheit hatte. Die Anwendung des genannten Verfahrens zum Bleichen von Kunstseide bietet jedoch noch eine Reihe

---

[1]) Zeitschrift für die ges. Textil-Ind. L. A. Klepzig, Leipzig 1909, 186.

[2]) Appretur-Ztg. 1911, 2, 24. Zeitschr. für die gesamte Textil-Ind. 1911, S. 20. Das Verfahren der Merzerisation, wobei das Einschrumpfen nicht durch Spannung, sondern durch festes Einpressen verhindert wird, wurde von [illegible] nach deren DRP 213925 (Leipziger Monatsschrift 1911, S. 319) zur Behandlung fertiger Waren angewendet, indem dieselben zwischen einem porösen Füllmaterial fest eingepreßt werden.

Digitized by Google

weitere Vorteile, welche bei dem von Dulite beschriebenen Verfahren noch nicht vorhanden sind. Man kann den ganzen Bleichprozeß in einem geschlossenen Zirkulationsapparat durchführen, in den man die trockene Kunstseide einsetzt — Nitroseide könnte man auch darin denitrieren —, dann behandelt man ca. 1 Stunde lang mit dem kalten Bleichbad, wobei man eine vollkommene Bleichung ohne mechanische oder chemische Schädigung der Faser erzielt; man kann am Apparat spülen, eventuell auch absäuern und zuletzt seifen, bringt schließlich den Einsatz samt Füllung in die Spezialzentrifuge zum Ausschleudern und nimmt endlich das nur mehr schwach feuchte Garn heraus, um es sofort oder nach vorsichtigem Ausschlagen zum Trocknen zu bringen.

Die ganze Bleichoperation dauert nur zwei Stunden und vermeidet jegliches Manipulieren mit dem Garn im nassen Zustande, so daß der Faden in jeder Hinsicht besser geschont wird, wie bei irgend einem anderen Bleichverfahren.

Das Verfahren eignet sich auch sehr gut zum Bleichen und Entfärben von nicht denitrierter Nitrozellulose, zur Herstellung farbloser Kollodiumlösungen, bei Fabrikation von Films oder Zelluloid, sowie auch für Zellulose-Azetat, da keinerlei verseifende Wirkung eintritt. Mit der zunehmenden Einführung der Kunstseide in der Textilindustrie dürfte auch deren rationelle Bleicherei an Wichtigkeit gewinnen.

Ein Merzerisieren der Kunstseide wird zwar nicht vorgenommen, dagegen kann es vorkommen, daß Waren, die Kunstseideneffekte enthalten, im Stück merzerisiert werden und ist es von Interesse, daß hierbei die Azetatseide gegen das Anfärben passiv bleibt, während die Affinität der Baumwolle zu Farbstoffen noch erhöht wird. (Lehnes „Färber-Ztg." 1906, 402)

Ueber den Reifungsprozeß des Linoleumzements.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

Wie bereits bei der Beschreibung der Herstellung des Linoleumzementes (s. Kunststoffe I, 81 [1911]) erwähnt wurde, hat man herausgefunden, daß der Zement während längeren Lagerns seine Eigenschaften ändere und in einen für die Linoleumfabrikation geeigneteren Zustand übergehe. War er kurz nach seiner Anfertigung weich und klebrig, so zeigt sich der Einfluß des nun größeren Zeitraums der Ruhe auf ihn zunächst darin, daß er bedeutend an Zähigkeit gewinnt und an Härte zunimmt, während gleichzeitig seine Klebrigkeit nachläßt. Es treten also neue Eigenschaften hervor, die sich bei der Herstellung von Linoleum nur in günstigem Sinne äußern können, denn die Verminderung der Möglichkeit des Anklebens der Masse an den heißen Kalanderwalzen ist beispielsweise ein Umstand, der bei der Anfertigung von Granitlinoleum von der äußersten Wichtigkeit ist, indem man in diesem Falle wenig mit dem Herausreißen von Stoffteilchen aus der Linoleumbahn zu kämpfen hat und somit leichter tadellose Ware erzielen kann. Wer zuerst auf den Prozeß der Reifung hinwies, ließ sich nicht feststellen, aber man darf wohl mit Recht die Erfahrung als Lehrmeisterin annehmen, indem vielleicht einmal zufällig ein Posten Zement einige Zeit liegen blieb und ein aufmerksamer Beobachter bei seiner Verarbeitung die Zunahme an Qualität bemerkte und weiter, was die Hauptsache ist, auf die richtigen Ursachen zurückführte. Jedenfalls scheint Walton diese Erkenntnis im Jahre 1872 noch nicht besessen zu haben, da er in seinem englischen Patente Nr. 2620 eine Anlage für die Linoleumfabrikation beschreibt, in der der frisch gekochte Zement in heißem Zustande sofort weiter in die Mischmaschinen wandert. Hugo Fischer, der übrigens Waltons eben erwähnte Einrichtung in sein Buch über das Linoleum aufgenommen hat, bringt über diesen Gegenstand gleichfalls nichts. Demgegenüber konnte von einem Augenzeugen, der im Jahre 1884 bei der Inbetriebsetzung der ersten deutschen nach dem Altwaltonsystem arbeitenden Fabrik, der damaligen German Linoleum Manufacturing Co. und jetzigen Deutschen Linoleumwerke Hansa in Delmenhorst zugegen war, ermittelt werden, daß man damals schon die Güte des Zementes als abhängig von seinem Alter erkannt hatte. Heutzutage dürfte es wohl kaum ein Werk geben, in dem dieser Tatsache nicht Rechnung getragen würde. Welchen Vorgängen ist nun die Reifung des Linoleumzementes zuzuschreiben? Gewöhnlich findet man die Meinung vertreten, der Sauerstoff der Luft wirke langsam während des Lagerns ein und führe den im Oxydationshause begonnenen Trockenprozeß des Leinöls weiter, ohne daß man sich davon Rechenschaft gäbe, wie gänzlich unzureichend eine solche Erklärung ist, da es doch der Luft vollständig unmöglich ist, in den festen und dichten Oelkuchen einzudringen, denn selbst im Laufe von einigen Jahren erstreckt sich die Einwirkung von der Oberfläche nach Innen nur auf eine höchstens einige Millimeter starke Schicht. Wie wäre damit auch die Leichtigkeit, mit der man den Prozeß umkehren und den Zement wieder in seinen früheren Zustand zurückversetzen kann, in Einklang zu bringen? Erwärmt man ihn nämlich längere Zeit auf eine Temperatur von etwa 170°, so erhält er fast genau die gleichen Eigenschaften, als wenn er frisch hergestellt wäre. Allein dies spricht dagegen, daß die Ursache für die Veränderung in chemischen Vorgängen zu suchen ist, sie kann vielmehr nur physikalischer Natur sein. Man gewinnt ohne Zweifel den richtigen Standpunkt, wenn man annimmt, die geschmolzenen Harze — Kolophonium und Kaurikopal — werden von dem kolloiden Linoxyn beim Zementkochen aufgenommen, scheiden sich aber allmählich beim Lagern bis auf einen Rest, der vom oxydierten Leinöl durch Adsorption festgehalten wird, in feinster Verteilung wieder aus, wobei sicher der Kaurikopal am meisten davon betroffen wird. Unter diesem Gesichtspunkte gesehen erscheint die Zunahme an Zähigkeit und Härte und die Abnahme der Klebrigkeit ohne weiteres einleuchtend, ebenso wie die Möglichkeit, durch Erwärmung zum Anfangszustande zurückzugelangen, keiner Erläuterung mehr bedarf. Die Zeit, welche nötig ist, um den Reifungsprozeß eintreten zu lassen, hängt neben der Zusammensetzung des Zementes von der Temperatur, die im Lagerraume herrscht, und damit von der Jahreszeit ab, ist also im Winter kürzer als im Sommer und wird gewöhnlich auf sechs Wochen bemessen. Die Theorie zeigt hierbei einen Weg, um den Reifungsprozeß, der immerhin ziemlich Zeit beansprucht und die Fabriken nötigt, einen bedeutenden Vorrat an Zement aufzuspeichern, abzukürzen, indem man ihn nicht seinen natürlichen langsamen Verlauf nehmen läßt, sondern ihn durch Aufbewahren des Zementes in Kühlhäusern künstlich beschleunigt.

Wenn früher (s. Kunststoffe I, 83 [1911]) gezeigt worden ist, wie man aus zu stark oxydiertem Oel, für dessen Entstehung z. B. die Lagerung des rohen Leinöls im Freien und die damit im Winter verbundene Ausscheidung der festen Glyzeride verantwortlich gemacht wurde, unter Verwendung von Ablauföl einen gut brauchbaren Linoleumzement gewinnt, so lag den praktisch bewährten Angaben die Erkenntnis zu Grunde, daß das Ablauföl von dem Linoxyn adsorbiert wird, wie sich ja im normalen oxydierten Oele Leinöl als solches oder nur wenig verändert in gleichem Zustande vorfindet.

Digitized by Google

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin. (Fortsetzung.)

4. Die Herstellung plastischer Massen aus Phenolen und Aldehyden.

Wie aus folgendem ersichtlich, ist es gelungen, durch Einwirkenlassen von Aldehyden (insbesondere Formaldehyd) auf Phenole Produkte zu erhalten, die verschiedene schätzenswerte Eigenschaften aufweisen. Aus den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 5 S. 1095 u. Bd. 19 S. 3009 (A. Baeyer, A. Claus und Trainer) war es bereits seit langem bekannt, daß man durch Behandeln von Phenolen bzw. Phenolkarbonsäuren mit Formaldehyd, je nachdem man diese Behandlung in Abwesenheit oder Gegenwart von Aether (in ätherischer Lösung) vornahm, Verbindungen erhielt, die verschiedene Eigenschaften aufwiesen. So stellen die nach dem erstgenannten Verfahren erhältlichen Verbindungen farblose Harze oder farblose in Wasser lösliche und ähnliche Verbindungen dar, die sich leicht in Alkohol, dagegen schwer in Essigsäure lösen. Die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure nach dem ersteren Verfahren darstellbaren Produkte lassen sich in gut kristallisierende Substanzen überführen. Arbeitet man bei der Kondensation mit ätherischen Phenollösungen, so resultieren Verbindungen, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Azeton, sowie einem Gemenge von Benzol und Aether, sowie in wässerigen alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich sind.

Arthur Smith in Beckley (Kent, Engl.) fand nun, daß man durch Einwirkung von Azetparaldehyd auf Phenol (Karbolsäure) unter Zusatz von mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol oder Fuselöl ein geeignetes Ersatzmaterial für Ebonit und Holz herstellen kann, das sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen die Mehrzahl der chemischen Stoffe besonders für Isolationskörper und andere Zwecke, wie die Herstellung von Zellen, Zwischenwänden, Kästen oder anderen Teilen von elektrischen Apparaten eignet (D. R. Patent Nr. 112685).

Das Verfahren besteht im besonderen darin, daß man 2 Volumenteile Azetparaldehyd mit 1 Volumenteil Methylalkohol mischt und alsdann 3 Volumenteile von (durch 5% Wasser) verflüssigter Karbolsäure zufügt. Die so erhaltene Mischung wird in einem geschlossenen Gefäß unter Abkühlen nach und nach mit 3—6 Volumenteilen mit Salzsäuregas gesättigtem Fuselöl oder Methylalkohol versetzt; hierbei wird die Temperatur des Gemisches unter 25° C gehalten.

An Stelle des mit Salzsäure gesättigten Fuselöls oder des Methylalkohols kann auch ein Gemisch von 1 Volumenteil Fuselöl mit 2 oder 3 Volumenteilen Methylalkohol Verwendung finden. Im Falle der Anwendung von gesättigtem Fuselöl (allein) erhält man ein Produkt, das schwarz wie Ebonit ist.

Aus den erhaltenen Massen stellt man durch Gießen die gewünschten Körper her.

Der Azetparaldehyd kann auch durch reinen Azetaldehyd oder in mit Salzsäure oder Schwefligsäuregas gesättigtem Fuselöl gelösten polymerisierten Formaldehyd (Paraform) in dem beschriebenen Verfahren ersetzt werden.

Um das zu gewinnende Produkt zu härten und seine Herstellung zu verbilligen, können dem Gemisch und zwar vor dem Zusatz des gasgesättigten Fuselöls oder Methylalkohols 5—10 Prozent Harz, Lack oder irgend einer anderen in der Mischung löslichen Gummiart zugesetzt werden.

Die auf dem geschilderten Wege darstellbaren Produkte unterscheiden sich von den eingangs erwähnten in verschiedener Hinsicht. So sind die ersteren dunkel bis schwarzgefärbt, als Isoliermaterial verwendbar, harzartig und werden allmählich fest; sie erweichen bei 100° nicht; diese Eigenschaften kommen den bereits früher hergestellten Verbindungen nicht zu.

Sodann hat Adolf Luft in Hamburg die Sprödigkeit der durch Kondensation von Phenolen und Aldehyden erhältlichen Körper (vergl. die bereits oben angezogenen Stellen in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft oder Liebigs Annalen Bd. 263 S. 283—286 [W. Kleeberg]) in folgender Weise beseitigt (D. R. Patent Nr. 140552, österreichisches Patent Nr. 14037). Er löste die Kondensationsprodukte in Lösungsmitteln wie Azeton, Alkohol, Glyzerin, organischen Säuren u. dgl. auf, dickte die erhaltenen Lösungen (durch anhaltendes Kochen) ein und ließ sie in Formen erkalten oder trocknete die eingedickten Lösungen bei etwa 50° C. Das auf solche Weise erhaltene Produkt hat seine Sprödigkeit völlig verloren und läßt sich ebenso leicht wie Holz verarbeiten.

Durch Zusatz von Stoffen wie Kampfer, Gummi, auch Glyzerin läßt sich, ebenso wie durch Zusatz von Formaldehyd zu dem Glyzerin der Plastizitätsgrad bzw. die Härte der Masse verändern. Der genannte Erfinder führte ferner auch die Kondensation der Phenole und Aldehyde in Gegenwart von Säure durch (Britisches Patent Nr. 10218/1902).

Nach der Erfindung von William Henry Story in London soll man bei der Herstellung der Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Phenolen sowohl die Gegenwart von Lösungsmitteln als auch diejenige von Säuren gänzlich entbehren können, wenn man die durch die Wechselwirkung der genannten Verbindungen entstehenden Produkte so lange erhitzt und konzentriert, bis feste Massen entstehen (D. R. Patent Nr. 173990). Zu diesem Zwecke kocht man das Gemisch von Formalin (3 Gewichtsteile) und Phenol (5 Gewichtsteile) in einem lose verschlossenen oder mit Rückflußkühler versehenen Gefäß, bis eine Masse entsteht, die milchige Beschaffenheit aufweist. Alsdann kocht man die Masse in einem offenen Gefäße so lange weiter, bis sie zähe und dickflüssig geworden ist, worauf sie schließlich bei etwa 80° C bis zur völligen Erhärtung getrocknet wird. Will man hierbei ein Endprodukt von heller Farbe gewinnen, so nimmt man die Erhitzung der Reaktionsmasse unter Abschluß von Licht und Luft oder unter einem Schutz von Öl vor. Undurchsichtig bzw. gefärbt werden die Produkte, wenn der Reaktionsmasse kleine Mengen von Metallsalzen oder gewissen Oelen (Rizinus-, Mandel-, Olivenöl oder dgl.) oder Farbstoffe zugesetzt werden. An Stelle der Karbolsäure (des Phenols) kann man mit Erfolg in dem Verfahren auch α- oder β-Naphthol, Pyrogallol, Kresol, Kreosot oder Resorzin anwenden. Die so erhältlichen Produkte können als Ersatz für Ebonit, Horn, Zelluloid usw. dienen.

Die Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. will die Beschleunigung der Erhärtung der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden dadurch herbeiführen, daß sie dem Kondensationsprodukt nach seiner Bildung, aber noch vor dem vollständigen Erhärten der Masse Säure (Ameisensäure, schweflige Säure) zusetzt (D. R. Patent Nr. 214194, britisches Patent Nr. 27096/1908, französ. Patent Nr. 397051). Man erhitzt z. B. 1000 Teile Phenol, 1000 Teile 40prozentige Formaldehydlösung und 100 Teile kristallisierten Natriumsulfit so lange, bis sich nach heftigem Aufsieden eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit gebildet

Digitized by Google

hat. Letztere wird nach dem Erkalten mit 600 Teilen Weizenstärke und 20prozentiger Schwefelsäure versetzt und der Gesamtgemisch 1—2 Stunden auf 85° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Masse zu einem harten, hochglänzenden unlöslichen Produkt erstarrt. Letzteres läßt sich nach gründlichem Waschen mit 10prozentiger Sodalösung in einfacher Weise härten, schleifen und polieren. Später stellte die genannte Firma fest, daß man die Säure dem Kondensationsprodukt zweckmäßig verdünnt mit Flüssigkeiten (Aethylalkohol, Glyzerin o. dgl.) zusetzt, die sich mit dem ersteren mischen (D. R. Patent Nr. 222543, Schweizerisches Patent Nr. 45913). Die auf solche Weise erhaltenen Produkte sind noch homogener als die unter Zusatz wässeriger Säuren erhältlichen. Auch zeigte es sich, daß man an Stelle von Säuren auch andere leicht Säure abspaltende Substanzen, wie anorganische oder organische Säurechloride, Schwefelsäureester, Aluminiumchlorid u. a. ferner saure Salze verwenden kann.

Ferner sind hier die Erfindungen des Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers, V. St. A., zu nennen, welche ebenfalls die Herstellung von plastischen Massen betreffen, die aus Kondensationsprodukten der Phenole mit Formaldehyd bestehen.

Der genannte Erfinder stellte aus den genannten Substanzen Produkte her, die weniger elastisch als harter Kautschuk, widerstandsfähig gegen Wärme, unschmelzbar und selbst bei Temperaturen von 300° C. noch fest sind. Sie verkohlen ohne zu schmelzen bei noch höheren Temperaturen, sind schlechte Leiter der Elektrizität und widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren. Zu diesem Zwecke erhitzte er Gemische von Phenolen und Formaldehydlösungen unter Druck auf 130—150° event. in Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie z. B. einer anorganischen oder organischen Säure, Ammoniak, Ammoniumkarbonat, kaustischen Alkali, Alkalikarbonat, Kalzium-, Strontium-, Bariumhydrat, Anilin, Pyridin usw. Zur Entfernung des sich bei der Kondensation und der wasserfreien Verbindungen bildenden Wassers setzt man dem Reaktionsgemisch ein wasserlösliches hygroskopisches Salz, wie Natrium- oder Kalziumchlorid zu. Das beschriebene Verfahren bildet den Gegenstand der schweizerischen Patente Nr. 45487 und 45785, des französischen Patentes Nr. 386627 und des amerikanischen Patentes Nr. 942699.

Dem auf solchem Wege erhältlichen Produkt können inerte Stoffe (wie Asbestfasern) oder Farbstoffe zugesetzt werden, auch kann man dabei an Stelle von Phenolen und Formaldehyd auch von dem noch nicht völlig umgesetzten Kondensationsprodukt beider ausgehen (französisches Zusatzpatent Nr. 11628, amerikanisches Patent Nr. 942808).

Nach einem (Baekelands) bzw. der Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin durch das D. R.-Patent Nr. 228639 geschützten Verfahren entstehen die unlöslichen und unschmelzbaren Produkte, wenn man Phenole und Formaldehyd unter Anwendung neutral oder alkalisch reagierender Salze als Kondensationsmittel (Kaliumchromat, neutrales Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Natriumthiosulfat, Trinatriumphosphat, Natriumbikarbonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumkarbonat oder Natriumnitrat) aufeinander einwirken läßt und dabei dafür sorgt, daß die Phenole mit mehr Formaldehyd oder mit mehr Salz oder mit mehr Aldehyd und Salz erhitzt werden, als zur Bildung der in organischen Lösungsmitteln löslichen harzartigen Kondensationsprodukte erforderlich ist. Es werden z. B. 100 Teile Phenol mit 100 Teilen 40%iger Formaldehydlösung und 30 Teilen neutralem Natriumsulfit in einem offenen Gefäß bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Sobald Verdickung der hellgelben Masse eintritt, steigert man die Temperatur auf 140°. Alsdann erstarrt das Ganze zu einer harten glasigen Masse, die die Form des sie einschließenden Gefäßes hat. Die so gewonnene Masse ist unlöslich und unschmelzbar, läßt sich auf der Drehbank bearbeiten, schleifen, polieren und mit Farbstoffen anfärben. Während oder nach der Kondensation können dem Reaktionsgemisch Stoffe wie Kieselgur, Talk, Stärke, Kasein, Farbstoffe usw. zugesetzt werden. Die neuen Produkte sind vorzüglich für kunstgewerbliche und elektrische Zwecke und u. a. auch für die Knopfherstellung verwendbar. Das beschriebene Verfahren ist auch in Amerika und zwar durch das Patent Nr. 942700 geschützt worden.

Nach dem D. R. Patent Nr. 226887 (amerikanisches Patent Nr. 941605) soll den soeben besprochenen Produkten zwecks Erzielung von Material zur Verminderung der Reibung an laufenden und gleitenden Teilen ein Wärmeleiter (Graphit, Metall) event. in Form von Ringen, Segmenten, Draht, Drahtgeweben oder Stäben einverleibt werden. Durch Zusatz gewisser faser- oder lamellenförmiger Stoffe organischen oder anorganischen Ursprungs (Asbest, Asbestpapier, Filz, Asbestgewebe, Papier, Wollgewebe, Tuch, Drahtgewebe) und eventuell Kalk, Speckstein, Graphit zu den Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd erhält man ein gutes Dichtungsmaterial (D. R. Patent Nr. 223714, schweizerisches Patent Nr. 45529, amerikanisches Patent Nr. 942852, Baekeland). Zweckmäßig bilden die genannten Faserstoffe das Skelett, das mit den Ausgangsmaterialien für die Kondensationsprodukte imprägniert wird, worauf man das Ganze erhitzt.

In neuester Zeit ist der Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin in Deutschland die Herstellung farbloser bzw. sehr hellfarbiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden geschützt worden (Patent Nr. 233395). Dieses Verfahren besteht darin, daß man den Kondensationsprodukten vor ihrer Erhärtung die darin enthaltenen farbstoffbildenden Körper durch Extraktion (z. B. Aether, Epichlorhydrin) entzieht.

Endlich ist hier noch das Verfahren von Walter Claypoole zu Surrey zu erwähnen, gemäß welchem man einen Ersatz für Zelluloid, Jet, Ebonit, Horn, Knochen u. dgl. dadurch erzeugt, daß man ein Gemisch von Kresol, Formalin und kaustische Soda erhitzt, bis eine viskose Masse entsteht, die in Formen gegossen und längere Zeit auf etwa 75° erhalten wird. Dann wird die Masse aus den Formen herausgenommen, das darin befindliche Wasser durch Erwärmen verjagt und schließlich die Masse auf höhere Temperatur erhitzt (britisches Patent Nr. 2122/1908). Dem so hergestellten Produkt können Substanzen verschiedener Art (Öle, Harze, Gummi) zugesetzt werden. Der genannte Erfinder hat auch empfohlen, den aus Phenolen und Formaldehyd mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln hergestellten Massen, solange diese noch nicht fest geworden sind, inerte Stoffe oder Farbstoffe zuzusetzen.

5. Die Herstellung plastischer Massen aus Torf.

Zur Herstellung plastischer Massen verschiedener Eigenschaften ist auch der Torf herangezogen worden.

So stellte bereits 1890 Robert Stone in London (britisches Patent Nr. 796/1890) Körper mannigfacher Gestalt dadurch her, daß er Torf mit Natriumsilikatlösung und Leim mischte und den so erhaltenen steifen Brei in Formen preßte. Ferner empfahl Carl Geige in Bruch bei Mülheim a. d. Ruhr (D. R. Patent Nr. 77178, britisches Patent Nr. 10585/1904) die Herstellung von Kunstholz in der Weise, daß man entharzten und gewaschenen Torf mit einer Gipslösung (oder mit Leim, Reismehl, Dextrin, Magnesiazement) vermischt und in Formen unter hohem Druck preßte. Nach dem Verfahren von Frank Jones und Charles L. Peacock

Digitized by Google

in Massilon (Ohio) erhält man eine formbare Masse aus Torf, Ton, Soda und Kalk (amerikanisches Patent No. 695730). Als Isoliermaterial soll die plastische Masse Verwendung finden, die aus Rückständen von der Lackgewinnung, Torf und Werg besteht (amerikanisches Patent Nr. 697713). Ebenfalls zu Isolierzwecken empfiehlt Nathan Booth in Alexandria (Indiana) eine Mischung von Mineralfasern (Asbest), Torf und einem Fett oder von Mineralfasern, Torf, Holzbrei, Fett und Glätte (amerikanisches Patent Nr. 884456). Ein zu verschiedenen Zwecken verwendbares Material erhält man nach der Erfindung von Dreny und Mathiot (französisches Patent Nr. 326085) durch inniges Vermischen von Torf, Harz, Kasein, Kalk und Formaldehyd und Erhitzen des Gemisches auf etwa 100° C.

Material, das wie natürliches Holz, als Baumaterial Verwendung finden soll, entsteht nach Oliver Zeland in Stockholm (D. R. Patent Nr. 114414) aus Torfmasse dadurch, daß die letztere nach vorheriger Trocknung durch Pressung und Erwärmung in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, wodurch infolge elektrolytischer Zersetzung die letzten Spuren der in der Masse enthaltenen Flüssigkeit entfernt werden. Der Masse können Binde- und Imprägnierstoffe zugesetzt werden. Ebenfalls holz- oder steinartig sind die Gegenstände, die nach dem Verfahren von Nikolaus Kolf in Hannover erhalten werden. Dieses Verfahren besteht darin, daß der Rohstoff (Torf, Zellulose, Kork u. dgl.) unter gleichzeitiger Trocknung und Zerkleinerung mit Stoffen behandelt wird, die für sich oder in Verbindung mit dem im Rohstoff vorhandenen bezw. während der Aufbereitung entwickelten Stoffen Binde- oder Imprägnierungsmittel bilden (D. R. Patent No. 115145). Mischt man pulverisierten, getrockneten Torf mit Schwefel und preßt man das Gemisch heiß, so entsteht eine Ersatzmasse für Holz, Horn oder Porzellan (E. F. August Böttemann in Bremen, D. R. Patent Nr. 116981).

Wie gewöhnliches Holz läßt sich die Masse verarbeiten, die nach den Angaben der Patentschrift No. 117512 (Anton Skoubanek in Wien und Albert König in Budapest (österreichisches Patent Nr. 3?4?) entsteht, wenn mit Sägespänen (mit oder ohne Zusatz von Abfallpapier) gemengter, mit Ätzkalklösung getränkter und mit mineralischen Füllstoffen versetzter Torfmull schichtenartig abwechselnd mit aus Torffaserstoff auf beliebige Art erzeugten, untereinander gekreuzt verlegten Fliesen oder Filzen in Preßformen eingebracht und daselbst einem starken (hydraulischen) Druck ausgesetzt wird.

Weiterhin erhält man künstliches Holz aus Torf dadurch, daß man die Torfmasse nach erfolgtem Auswaschen unter möglichster Erhaltung der natürlichen Faserung mit einer Mischung aus Kalkhydrat (Baryum- oder Strontiumhydrat) und einer Aluminiumverbindung (Aluminiumsulfat) mischt und im feuchten Zustande preßt (Emil Helbing in Wandsbek-Hamburg, D. R. Patent Nr. 118726 und 165582, britisches Patent Nr. 13136/1901, amerikanisches Patent Nr. 694014, schweizerisches Patent Nr. 24409, österreichisches Patent Nr. 10137.

Holzabfälle sowie Torf bereitet Alexander Classen in Aachen zwecks Ueberführung in eine dichte Form, und zwar durch Pressen ohne Anwendung von Bindemitteln in der Weise vor, daß er das Material mit einer Mineralsäure von derartiger Verdünnung befeuchtet und erhitzt, daß eine eingreifende chemische Einwirkung auf die Bestandteile des Torfs ausgeschlossen ist, hierauf wird die erhaltene Masse mit Wasser ausgelaugt und getrocknet (D. R. Patent Nr. 142432, österreichisches Patent Nr. 15104).

Sodann erzielen die Fabtorit-Werke Ralf & Co. G. m. b. H. in Wenatoil (D. R. Patent Nr. 145251, österreichisches Patent No. 14955), plastische Massen aus Torf und anderen Faserstoffen in der Weise, daß sie dem fortwährend bewegten Faserstoff die natürlich flüssigen oder die Lösungen fester Bindemittel (Teer, Tran, Öl, Harz) unter hohem Druck als feinen zerstäubten Staub einpressen und durch gleichzeitig oder nachträglich in gleicher Weise eingeführte Oxydationsmittel in festen Zustand überführen. Auf diesem einfachen die Faser schonenden Wege wird den Fasern ein dünner Ueberzug von Bindemittel gegeben. Gleichfalls plastische Massen wollen die Rhenit-Werke G. m. b. H. in Dohna (Bez. Dresden) aus Torf erzeugen (D. R. Patent Nr. 178645). Zu diesem Zwecke setzen sie zerkleinerten Torf im Gemisch mit Metallverbindungen (z. B. Eisensulfat, Magnesiumchlorid usw.) in trockenem Zustande unter Erwärmen einem hohen Druck aus.

Zusammenhängende Platten von beträchtlicher Widerstandsfähigkeit und Elastizität erzeugen Hans Benson in Berlin und Gustav Gempert in Charlottenburg (D. R. Patent Nr. 213468, schweizerisches Patent Nr. 43638, französ. Patent Nr. 389264), durch Pressen von Torffasern, die vorher mit Wasserdampf behandelt worden sind.

Hochmoortorf wird nach der Erfindung von Georg Heinr. Fiedr. Pape in Hemelingen b. Bremen durch Durcharbeiten mit Pulver aus Asbest oder asbestähnlichen Substanzen in ein geschmeidiges, wolliges, filziges, für verschiedene Verarbeitungszwecke geeignetes Rohmaterial übergeführt (D. R. Patent Nr. 227344).

Zur Herstellung von Koffern, Büchsen, Schachteln usw. soll sich die Masse eignen, die man nach Vorschrift der britischen Patentschrift Nr. 17558/1908 aus Torfmull, Kalk-Rückständen der Papiermühlen, Magnesiumchloridlösung, Magnesia und pulverisierten Schalerton erhält (James Johnstone Fraser in Glasgow).

Platten oder dgl. erhält man endlich durch Pressen einer aus zerkleinertem Torf und gemahlenem Seegras bestehenden Mischung, die erhitzt und mit Dampf behandelt worden ist (Richard Pearson und Herbert Skyring Stanham in London (britisches Patent Nr. 22009/1909). (Forts. folgt.)

Referate.

Gerhard Hübener, Zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Gummiwaren. („Chemiker-Ztg." Cöthen XXXV. Jahrg. Nr. 13, S. 110—115.)

Nachdem durch verschiedene Analysen (Chem.-Ztg. 1909, S. 114, 155, 648, 662 u. 1910, S. 1307, 1315), welche mit eigens für diesen Zweck hergestellten vulkanisierten Gummimischungen ausgeführt wurden, nachgewiesen ist, daß bei Bestimmung des Kautschukgehaltes nach der Methode Hübener 1. Faktis wieder auf die Bromierung durch etwaige Bildung eines unlöslichen Bromides noch auf die Bestimmung des Vulkanisationsschwefels durch seinen Schwefelgehalt störend einwirkt, 2. die Kohlenwasserstoffe Guttapercha und Balata nicht wie der Kautschukkohlenwasserstoff ein unlösliches Bromid bilden, 3. Sulfide und Sulfite die Ermittelung des Vulkanisationsschwefels nicht in erheblichem Maße erschweren, untersuchte Hübener durch weitere Analysen das Verhalten von bituminösen Zusätzen zur Gummimischung bei der direkten Kautschukbestimmung. Er untersuchte: 1. Einfluß von Asphalt auf die Kautschukbestimmung. 2. Einfluß von einem Gemisch aus 1 Teil Alkohol und 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff auf die Kautschukbromide. 3. Einfluß von Mineral Rubber auf die Kautschukbestimmung.

Bituminöse Körper, welche sich in der Kautschukmischung befinden, bilden beim Behandeln der vulkanisierten Mischung mit Bromwasser, ebenso wie Kautschuk, eine unlösliche Bromverbindung und lassen, da ihr Bromgehalt natürlich auch auf die Silberlösung

Google

einwirkt, den Kautschukgehalt zu hoch erscheinen. Um dies zu vermeiden, ist es notwendig, die beim Gang der Analysen erhaltenen Bromide vor der Zugabe von Silberlösung mit einem Gemisch von 1 Teil absolutem Alkohol und 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren, da auf diese Weise die Bromverbindungen der stickstoffhaltigen Körper gelöst werden, während die Kautschukbromide ungelöst bleiben.

Die von K. Kirchner erhobenen Bedenken gegen die Hübenersche Methode sind somit teilweise gerechtfertigt. R. Ditmar.

W. Hinrichsen und E. Kindscher: „Zur unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid." („Chemiker-Zeitung", Cöthen, XXXV. Jahrg., No. 37.)

Spence, Gallety und Scott berichten in der „Gummi-zeitung" (Gummi-Ztg. 1911, Bd. 25, S. 801) über einige Beobachtungen beim Zersetzen des Kautschuktetrabromides durch Salpetersäure. Diese Arbeit veranlaßt Hinrichsen und Kindscher, einige Versuchsergebnisse mitzuteilen, die die Beobachtungen von Spence und seinen Mitarbeitern durchaus bestätigen. Befriedigendere Resultate erhielten die Autoren dadurch, daß sie zunächst das von Marcusson & E. Döscher angegebene Verfahren benutzten, welches eine Abänderung des Hempelschen Schwefelbestimmungsverfahrens durch unmittelbare Verbrennung der Substanz in Sauerstoff darstellt. Da das Verfahren von Marcusson und Döscher zwar keine sehr kostspielige, aber doch nicht überall vorhandene Apparatur erfordert, wurden einige Versuche auf Vorschlag von Dr. Klein in der Weise ausgeführt, daß 0,1 g des Bromides im Platintiegel mit einer Mischung von 2 Teilen Kalium-Natriumkarbonat und 1 Teil Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, in der Kälte mit Salpetersäure angesäuert und mit 25 ccm n/10-Silbernitratlösung gefällt wurde. Der Überschuß des Silbernitrates wurde sodann mit Rhodanammon zurücktitriert. Sowohl das Verfahren von Marcusson und Döscher durch unmittelbare Verbrennung in Sauerstoff wie auch das zuletzt beschriebene Aufschlußverfahren mit Kalium-Natriumkarbonat versprechen Aussicht auf Erfolg. R. Ditmar.

W. Esch: „Das Raffinieren harzhaltigen Kautschuks." (Gummimarkt, V. Jahrg., No. 2.)

Die erste Art der Entharzung von Kautschuken besteht darin, daß man den Kautschuk mit Flüssigkeiten extrahiert, welche das Harz lösen, nicht aber den Kautschuk. So einfach dieses Verfahren klingt, zu einem praktischen Erfolge hat es nicht geführt. Das zweite Mittel der Kautschukentharzung besteht darin, daß man die harzigen Naturprodukte mit Flüssigkeiten behandelt, in denen sowohl der Kautschuk wie auch die Harze löslich sind. Aus der Lösung wird dann der Kautschuk mit Alkohol oder Azeton ausgefällt, während die Harze in Lösung bleiben. Der so behandelte Kautschuk büßt aber seine ursprünglichen Eigenschaften, insbesondere seine Elastizität ein; er wird weich und klebrig. Auch dieses Verfahren hat sich in der Praxis nicht bewährt. Mehr Erfolg hingegen wurde in der Industrie ein Verfahren beschieden, welches darin besteht, daß man gleichzeitig Lösungsmittel für Harz und für Kautschuk einwirken läßt, und zwar unter Verhältnissen, daß eine Lösung der ersteren ohne Veränderung des letzteren stattfindet. Diese Methode wurde durch das in Frankreich 1906 patentierte Wesme und Flammantsche Verfahren eingeführt. Die Erfinder verwenden eine Mischung eines kautschukfällenden Benzolkohlenwasserstoffes mit einem kautschuklösenden Harzlösungsmittel in einem Verhältnis, daß das Reagens zum Ausfällen der Kautschuklösung in genügender Quantität vorhanden ist, um den ganzen gelösten Kautschuk auszufällen. Wirkt ein derartiges Gemisch als Lösungsmittel auf harzhaltigen Kautschuk, dann wird der Kautschuk nicht gelöst, wird aber durchlässig für die lösende Wirkung der Mischung auf Harz. Das Wesme-Flammantsche Verfahren wurde von der Continental Company Ltd. verbessert. Der harzhaltige Kautschuk wird vor der Bearbeitung mit einer geringen Menge von Benzol oder Schwefelkohlenstoff zu einem gallertartigen Zustand vorbehandelt. In dieser Form ist er für das Harzlösungsmittel durchdringlich. Nach dieser Vorbereitung wird der Kautschuk in einer Knetmaschine mit Alkohol oder Azeton unter Erwärmung durchgeknetet. Die derart gewonnenen Kautschukharze werden zur Fabrikation von Lack, Wachstuch und Kaugummi verwendet. R. Ditmar.

Spence D. und Gallety J. C.: „Zur Bestimmung des Kautschuks nach Budde. I. Mitteilung: Einfluß des Proteins bei der Bestimmung." (Gummi-Markt, Jahrg. V, No. 3.)

Die Mitteilungen von Kirchner, Budde und Fendler über die Bestimmung von Kautschuk als Tetrabromid veranlaßten Spence und Gallety zu weiteren Untersuchungen. Die Versuche wurden mit Proben bestimmter Kautschukarten angestellt: 1. mit gewaschenem, entharztem und getrocknetem Kautschuk, 2. mit so fein wie möglich geschnittenen Kautschukstückchen, 3. mit gründlich homogener Lösung. Bei der Bromierung konnten die Verfasser feststellen, daß die von Budde angeschriebene Menge Silbernitratlösung für Rohkautschukuntersuchungen zu gering war. Spences Versuche widerlegen die Annahmen von Hübener und von Fendler, daß die Fehlergebnisse bei der Budde'schen Untersuchungsweise in der ungleichmäßigen Beschaffenheit der bromierten Lösungen liegen könnten. Weiter ergaben die Untersuchungen, daß es bei der jetzigen Gestalt des Buddeschen Untersuchungsganges unmöglich ist, auch bei reinstem Untersuchungsstoff und unter offenbar gleichbleibenden Arbeitsbedingungen durchwegs gleiche Ergebnisse zu erzielen; der wahre Wert ergibt Abweichungen sogar bis zu 10 Proz. Diese Abweichungen hängen von noch nicht genügend erforschten Bedingungen und Faktoren ab. Die Verfasser untersuchten das Verhalten des Pflanzeneiweißes bei der Bromierung. Sie untersuchten zunächst, inwieweit der Bromgehalt des Kautschuktetrabromides nach Budde beeinflußt wurde durch die vor der Bromierung den Kautschuk begleitenden stickstoffhaltigen unlöslichen Substanzen. Eine einfache stöchiometrische Rechnung beweist, daß bei der Herstellung des Tetrabromides nach Budde jedenfalls die Gesamtmenge der stickstoffhaltigen Verunreinigungen im Kautschuk zusammen mit dem Tetrabromid niedergeschlagen wird, sodaß die Gegenwart dieser Verunreinigung als eine der Ursachen angesehen werden muß, derentwegen selten das Tetrabromid den theoretischen Bromgehalt aufweist. Weiter konnten die Verfasser nachweisen, daß durch die fortschreitende Beseitigung der stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus dem Kautschuk der theoretische Bromgehalt bei sechsstündiger Bromierung nach Buddes Vorschrift erreicht wird. Manchmal führt eine sechsstündige Bromierungszeit zu einer Ueberbromierung. Spence untersuchte weiter, wie sich die stickstoffhaltigen und sonstigen Verunreinigungen des Kautschuks gegen Brom verhalten. Wenn die erhaltenen Ergebnisse für alle Kautschukarten gelten, dann zeigen sie, daß die Beeinflussung der gravimetrischen Kautschukbestimmung nach Budde durch die ungenannten unlöslichen stickstoffhaltigen Verunreinigungen fast ganz fortfällt bei der volumetrischen Bestimmung. Das Unlösliche wird zwar bromiert, aber nicht so stark, daß dadurch die volumetrische Kautschukbestimmung beeinflußt werden könnte. Ditmar.

Spence D., Gallety J. C. und Scott J. M.: „Zur Bestimmung des Kautschuks nach Budde. II. Mitteilung: Zersetzung des Bromids durch Salpetersäure." (Gummi-Markt, V. Jahrg., No. 3.)

Die Mitteilungen von O. Kirchner in „Gummi-Zeitung XXV, No. 12, S. 474" veranlaßten die Autoren, einige Beobachtungen, welche sie betreffs Zerlegung des Kautschuk-Bromderivats durch Salpetersäure machten, zu veröffentlichen. Während der [illegible] der Zersetzung des Tetrabromids durch Salpetersäure geht Brom verloren. Infolge der Beobachtungen von Dr. W. Marcusson schreibt Kirchner diesen Bromverlust der ungenügend vorhandenen Menge Silbernitrat bei den Budde'schen Versuchen zu. Spence, Gallety und Scott kommen zu anderen Schlußfolgerungen; sie fanden, daß selbst bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Silbernitratlösung doch noch ein Bromverlust beim Kochen des Tetrabromides mit Salpetersäure nachzuweisen ist. Je stärker die anfängliche Konzentration der zugesetzten Salpetersäure ist, desto größer wird der Bromverlust während der Zerlegung des Bromides. Die Versuche der Autoren zeigen schlagend die Wirkung der anfänglichen Konzentration der Salpetersäure auf die Zersetzung des Tetrabromids und dürften die Möglichkeit erweisen, mit noch schwächerer Säurekonzentration als Budde angibt arbeiten zu können. Aber selbst bei schwacher Konzentration der Salpetersäure geht ein gewisser, wenn auch bedeutend geringerer Teil des Broms bei der Zersetzung verloren. Der Bromverlust tritt ein, sowohl wenn ein Ueberschuß an Silbernitrat vorhanden ist, als auch wenn die anfängliche Stärke der Säure geringer als dies Budde angibt genommen wird. Der Bromverlust ist um so größer, je konzentrierter die Säure ist. Er scheint von einer Anzahl Faktoren abzuhängen, welche in der Praxis nicht überwacht werden können. Die Anwesenheit des Filterpapieres mit daran hängenden Teilchen von Bromid und Alkohol scheint die Ursache zu sein für den bei der Methode Budde bei der Zersetzung des Kautschukbromids durch Salpetersäure eintretenden erhöhten Bromverlust. Der durch Bromverlust bewirkte Kautschukverlust erreicht nach den Versuchen der Autoren etwa 2 Prozent. Solange nicht jede mögliche Fehlerquelle bei dem Verfahren Budde durchaus erforscht und solange nicht die vielen unbefriedigenden Ergebnisse, welche bei dieser Methode sich ergeben haben, ausreichend erklärt und abgestellt worden sind, kann das Verfahren für die Praxis nicht empfohlen werden. R. Ditmar.

Patent-Bericht.

Kitte, Leime, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 32.)

D. R. Patent Nr. 253509 vom 21. 12. 1909. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Formylcellulose. Man unterwirft der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure solche Zellulosehydrate, die bei der Kunstseidenfabrikation als Nebenprodukte abfallen. Die so erhaltenen Formylcelluloselösungen können direkt auf Filme, Fäden, plastische Massen usw. verarbeitet werden. K.

D. R. Patent Nr. 253335 vom 24. 12. 1909. Jules Bitelmont in Bain de Villers, Belg. Verfahren zur Herstellung von Firnis durch Auflösen von Linoxyn in flüchtigen Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel wird Amylalkohol (Fuselöl) oder Amylazetat benutzt und die Lösung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man erhält so klare, durchsichtige und sich in diesem Zustande haltende Lösungen. K.

itized by Google

Schweizerisches Patent Nr 48975. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. Masse zum Metallisieren von Gegenständen. Die zum Ueberziehen von Textilfäden oder anderen Gegenständen, z. B. Leder, Golfkugeln usw. dienende Masse besteht aus einer Lösung von Zelluloseazetaten, die mit fein verteiltem Metall (Metallbronze) gemischt ist. Die Mischung kann einen Zusatz eines Pigmentträgers und eines Farbstoffes erhalten. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent Nr 417658. Henry V. Walker. Herstellung neuer Lösungsmittel für Pyroxylin und analoge Substanzen. Man gibt ein Gemenge von Natriumhypochlorit(-lösung) und Natriumbikarbonat(-lösung) zu Olefinen, rührt und kühlt das Gemisch. Nach dem Auswaschen des flüssigen Reaktionsproduktes und einer geeigneten Destillation erhält man eine lediglich Chlorhydrine enthaltende Flüssigkeit. K.

Schweizerisches Patent Nr 48679. Philipp Friedrich in Berlin. Verfahren zur Haltbarmachung von Kupferoxydammoniakzellulose-Lösungen. Die Kupferoxydammoniakzellulose-Lösungen werden mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Mannit) und ihren Oxydationsprodukten versetzt. Man erhält dann Spinnmassen, die erheblich höhere Temperaturen als reine derartige Zelluloselösungen ohne Schaden vertragen und daher ohne Kühlung aufbewahrt werden können. K.

Amerikanisches Patent Nr [illegible]. [illegible]. Herstellung künstlicher Seide. Die vom Ueberschuß des Waschwassers durch Abpressen befreite Zellulose wird in Kupferoxydammoniak gelöst unter Einleiten komprimierter Luft in das Gemisch. Die kolloidale Zelluloselösung wird alsdann filtriert und durch Kapillardüsen in ein Fällbad von Schwefel- und Salzsäure gedrückt. K.

Amerikanisches Patent Nr 966291. Albert Lecoeur in Rouen und Paul Rodolf in St. Aubin-Jouxte-Boulleng in Frankreich. Herstellung von Fäden aus Zellulosekupferoxydammoniak-Lösungen. Zur Fällung wird in den alkalischen Bädern Formaldehyd angewendet. K.

Amerikanisches Patent Nr [illegible]514. Emil Kronenberg in Heidelberg (Deutschland). Behandlung der Azetylzellulose zum Zwecke ihrer [illegible] und [illegible]. Die Azetylzellulose wird mit Salzsäurelösung behandelt, der Ueberschuß der Säure entfernt und die Färbung mit einer wässerigen Farbstofflösung vorgenommen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b)

D. R. Patent Nr 233395 vom 2. 2. 1910. Bakelite Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin. Verfahren zur Herstellung [illegible] Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. Der in den Kondensationszwischenprodukten enthaltene farbstoffbildende Körper wird vor der Erhärtung durch geeignete Extraktionsmittel (Aether, Epichlorhydrin) entfernt. K.

Britisches Patent Nr 4901/19[illegible]. Ferdinand [illegible] in Villach [illegible]. Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Die Masse besteht aus Gemischen von Leim oder Gelatine, Glyzerin, einem Härtungsmittel wie Formaldehyd, Chromat, Tannin oder dgl. und einer löslichen Aluminium- oder Bleiverbindung. K.

Britisches Patent Nr 6661/1910. Edwin Carrier [illegible] und Robert Burridge in London. Herstellung eines Materials zum Flicken der Luftschläuche von Pneumatiks. Das Material besteht aus einem auf beiden Seiten mit Kautschuk bedeckten Gewebe, wobei der Kautschuk nur auf einer Seite des Gewebes vulkanisiert ist. K.

Britisches Patent Nr 13692/1910. W. G. Lindsay in New Jersey. Pyroxylinverbindung. Nitrozellulose wird in Benzylbenzoat und Alkohol gelöst. Die neue Verbindung ist geruchlos. K.

Britisches Patent Nr 26617/1910. W. G. Pendle und A. Williams in Sheffield. Zelluloidersatz. Man behandelt Azetylzellulose ([illegible]) mit einer Säure (Schwefelsäure, Essigsäure). Nach einiger Zeit wird mit Wasser gefällt. Das dabei erhaltene Produkt ist unentzündlich und löslich in Chloroform, Azeton, Essigsäure u. dgl. und kann mit Kampfer oder dgl., Glyzerin, Oelen, Füllstoffen usw. gemischt werden. K.

Britisches Patent Nr 27140/1910. [illegible] G. Clore[illegible] und [illegible] in Manchester. Kautschukreinigung. Zur Lösung der Harze in dem Rohkautschuk, Balata usw. werden Pyridin oder seine Homologen verwendet. Die Lösung wird bei Temperaturen, die 110° nicht übersteigen, ausgeführt und zwar in Gegenwart von Wasser. Der Kautschuk bleibt ungelöst. K.

Britisches Patent Nr 26111/1909. Arthur Algernon Wellesley Grist in [illegible], London. Künstliche Herstellung von Gummi. Man verschneidet Rohgummi, behandelt ihn bei 40 oder 50° C mit einem animalischen oder vegetabilischen Oel, mischt ihn mit Wasser und läßt die Mischung in aufrecht stehenden Gefäßen stehen, wobei sich ein Ferment abscheidet und gewonnen werden kann. Dieses Ferment wird alsdann auf die Oberfläche von reinem, in einem flachen Gefäße befindlichen Teer gebracht, letzterer in einem Strom von Sauerstoff erwärmt und der sich bildende Gummi durch Fällen mit Alkohol abgeschieden. K.

Französisches Patent Nr 41[illegible]164. Jos. G. [illegible] und Hermann Timpe. Herstellung plastischer Massen aus Zellulosehydrat und Alkalialuminaten. Zellulosehydrat wird mit Alkalialuminat gemischt und erhitzt. Es resultiert eine kompakte Masse, die nach dem Trocknen und Pressen eine harte, als Isolationsmaterial verwendbare Substanz darstellt. K.

Französisches Patent Nr 411[illegible]50. Wilhelm [illegible]. Verfahren zum Koagulieren des Milchkaseins [illegible]. Man verwendet Kohlensäure als Koagulationsmittel. K.

Französisches Patent Nr 41[illegible]7. François Clément [illegible]. Herstellung eines [illegible]. Man überzieht Blätter aus Viskose oder Viskoid oder einem anderen Zellulosederivat auf beiden Seiten mit einer dünnen Zelluloidschicht. K.

[illegible] Patent Nr 421413. Gustave Conrad. Plastische Masse, geeignet zur Fabrikation von Kämmen und anderen Gegenständen. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Azetylzellulose, Aethantetrachlorid und Azeton oder Azetin und Alkohol, Kampfer, Azetanilid, Paraffin, Vaselin, verschiedenen Oelen, Schwefel, einer Lösung von Kautschuk in Dichloräthylen und anderen Stoffen. Die so zusammengesetzte Lösung wird auf Platten ausgegossen und die Lösungsmittel werden verdunsten gelassen. K.

Französisches Patent Nr 421[illegible]. Pierre Augeric, [illegible] und [illegible]. Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung plastischer Massen, insbesondere von gewöhnlichem oder unentflammbarem Zelluloid. Man rollt Papier zu Rohren zusammen, nitriert diese und mahlt die erhaltene Nitrozellulose. Letztere löst man alsdann in einem Gemisch von Alkohol und Aether, Zinnchlorür, Kampfer, Rizinusöl, Chlormagnesium oder Chlorbarium, Kochsalz, Tetrachlorkohlenstoff und Milchsäure. Die erforderlichen Apparate sind in der Patentschrift näher erläutert. K.

Französisches Patent Nr 421[illegible]. Lewis Redman und William Pearson Miller. Herstellung isolierender und [illegible] Gegenstände. Auf eine Metallunterlage werden Lagen von [illegible], Papiermaché u. dgl. durch hydraulischen Druck aufgepreßt, darauf wird der so erhaltene Körper in ein dickes, undurchlässiges Gewebe eng eingehüllt, das mit einer harten Emaille überzogen und in einem Ofen auf 92° C. erhitzt wird. Schließlich wird die Emaille poliert. K.

Oesterreichisches Patent Nr 1[illegible]655. [illegible] Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin. Verfahren zur Herstellung [illegible]. Man vermischt flüssiges Kasein oder Farbstoffzusatz mit Glyzerin zu einer homogenen Flüssigkeit, die in übliche Weise in einer dünnen Schicht auf eine glatte Unterlageplatte aufgetragen und nach dem Trocknen von dieser abgelöst wird. Man kann das flüssige Gemisch auch auf Papier auftragen und fixieren, der sodann direkt der Folie Verwendung finden kann. K.

Schweizerisches Patent Nr 49[illegible]14. Hugo Jürgensen, Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung einer Lederimitation. Man preßt gegen Gravierungen aufweisende Formen dünne Metall- (Zinn- oder Blei-)Blätter derart, daß sie sich der Oberfläche der Formen anschmiegen und überzieht sie mit einer Lackschicht. Nach dem Trocknen der Letzteren werden die Vertiefungen mit einer aus Kreide, Papiermaché und Leim bestehenden Masse ausgestrichen und nach dem Trocknen mit einer Papierschicht überzogen, alsdann wird das Ganze aus der Form herausgenommen, die Außenseite lackiert und gefärbt mit durchscheinenden Farben. K.

Amerikanisches Patent Nr 972164. H. S. Mork und Chemical Products Company. Zelluloseester und deren Behandlung. Zur Lösung der Zelluloseester (der Zelluloseazetate) werden Lösungsmittel vorgeschlagen, wie Methylformiat, die niedrig sieden. Diese Lösungsmittel werden allein oder in Gemisch mit weniger flüchtigen Mitteln (Acetylentetrachlorid, Phenol, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid) angewandet. K.

Amerikanisches Patent Nr 977306 (D. R. P. 211 368). Gustave Feuillette, Paris. Herstellung angespitzter Stäbchen aus Zelluloid. Gemäß der Erfindung werden die Zelluloidstäbe an den Stellen, an welchen die zur Herstellung von Haarnadeln u. dgl. dienenden Einzelteile abgetrennt werden sollen, durch Erhitzung erweicht und derart gestreckt, daß an den Einzelteilen durch die Abtrennung selbst bereits Spitzen ausgearbeitet werden (Fig. 1 und 2). Eine zu diesem Verfahren geeignete Maschine zeigt Fig. 3. Der auf Füßen 2 ruhende Maschinenrahmen 1 trägt Lager d, 1 und dd, in denen zwei parallele Wellen d laufen, deren Enden mit Gewinden von entgegengesetztem Schraubengang da, dd

Fig. 1

Fig. 2

Digitized by Google

versehen sind. Die Schrauben 4a tragen Muttern 8, die durch einen Querbalken 9 miteinander in Verbindung stehen, während die auf den Schrauben 4b sitzenden Muttern 11 durch einen Querbalken 12 verbunden sind. Auf den beiden Querbalken sitzen Klemmvorrichtungen 13, 14, in denen die zu bearbeitenden Zelluloidstäbe j mit ihren Enden derart eingespannt sind, daß sie parallel zu den Wellen 4 liegen. Auf letzteren sitzt je ein Kegelrad 16, das mit einem auf der Welle 19 aufgekeilten Kegelrad 18 in Eingriff steht. Zum Antrieb dieser Welle dient ein Handrad 20, bei dessen Umdrehung in der einen oder anderen Richtung eine gegenseitige Näherung oder Entfernung der Querbalken 9 und 12 erfolgt. Ein Zeiger 21, der an der Schraubenmutter 11 befestigt ist, spielt auf einem längs auf dem Maschinenrahmen angeordneten Maßstab, so daß hierdurch der Betrag der Verschiebung der Querbalken 9 und 12 geregelt werden kann. In der Längsachse des Maschinenrahmens ist eine Führungsstange 23 angeordnet, auf der eine Muffe 24 gleitet, die eine quer zu den Zelluloidstäben verlaufende Heizrinne 27 trägt mit einem Rohr mit Öffnungen, dem Dampf durch eine biegsame Leitung 29 zugeführt wird. An der auf der Stange 23 verschiebbaren Muffe 26 greift bei 26a eine endlose Kette oder ein endloses Seil 32 an, welches über zwei an den Enden des Maschinengestelles angeordnete Spannrollen 34, 35 geführt ist und sich auf eine Walze 33 aufwickelt. Ein Handrad 36 ermöglicht eine Drehung der Walze 33, wodurch eine Verschiebung der Muffe 26 und dementsprechend der Heizrinne 27 von einem Maschinenende zum anderen ermöglicht wird. Hierbei spielt ein an der Heizrinne 27 befestigter Zeiger 37 auf einer am Maschinengestell vorgesehenen Skala 38, so daß hierdurch die Bewegung der Verschiebung der Heizrinne 27 beobachtet werden kann. Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: Mittels des Handrades 20 bringt man die Querbalken 9 und 12 in die Nullstellung, die bei ist den Abstand zwischen den Klemmen 13 und 14 gleich der Länge der zu bearbeitenden Zelluloidstäbe. Nachdem eine Befestigung der letzteren durch die Klemmen erfolgt ist, bewegt man durch Drehen des Handrades 36 die Heizrinne 27 gegen den Querbalken 9, nunmehr wird Dampf in die Leitung 29 gedrückt. Sobald die gewünschte Erhitzung eingetreten ist, wird das Handrad 20 von neuem gedreht, bis die Zelluloidstäbe um das gewünschte Maß gestreckt sind. Dann verschiebt man durch Drehen des Handrades 36 die Heizrinne bis zur nächsten Trennstelle und erhitzt dort usw. Die gestreckten und verjüngten Stäbe werden an den dünnsten Stellen zerbrochen. K.

Fig. 3.

Amerikanisches Patent Nr. 978691. Louis Kent Chanal in Asheville. Trennung des Kautschuks oder des Kautschuk ähnlichen Substanzen und des Harzes von den diese enthaltenden Materialien. In einer Knetmaschine wird das Material mit Schwefelkohlenstoff (und Aceton) in genau bestimmter Weise behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 979902. Harold T. G. van der Linde in New York. Gewinnung von Kautschuk. Man erhöht die Schwimmfähigkeit des Kautschuks, um ihn von seinen Begleitsubstanzen zu trennen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 982373. William Appleton Lawrence in New-York. Isolierung des kautschukartigen Gummis aus den Pflanzen. Man zerkleinert die Pflanzenteile durch Zerreiben unter Wasser, worauf der Gummi infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes an die Oberfläche des Wassers steigt, während die Pflanzenteile zu Boden sinken. K.

Amerikanisches Patent Nr. 983817. Charles Dreyfus und Arthur Friedl und William Henry Bentley in Manchester. Reinigung von Kautschuk und dgl. und Gewinnung seines Nebenprodukts. Man behandelt den Kautschuk, die Balata u. dgl. mit Pyridin bei geeigneter Temperatur und in Gegenwart eines Kautschukfällmittels. K.

Amerikanisches Patent Nr. 983612. Ch. Dreyfus, Arthur Friedl und William Henry Bentley. Reinigung von Kautschuk. Der Rohkautschuk u. dgl. wird mit Pyridin in Gegenwart eines Kautschukfällungsmittels behandelt. Die Begleitharze gehen in Lösung. K.

Wirtſchaftliche Rundſchau

Die Handelsbeziehungen Deutschlands zu Kanada und den Vereinigten Staaten von Amerika unter besonderer Berücksichtigung des kanadisch-amerikanischen Handelsabkommens. Nach einem zwischen dem deutschen Zollvereine und Großbritannien unterm 30. Mai 1865 abgeschlossenen Handelsvertrage hatte Deutschland in Kanada keine höheren Eingangszölle zu entrichten als England. Infolgedessen mußte Deutschland an den Zollermäßigungen teilnehmen, die Kanada dem Mutterlande durch den sogenannten Gegenseitigkeitsvertrag im Jahre 1897 einräumte. Nachdem auf Betreiben Kanadas der deutsch-englische Vertrag am 30. Juli 1898 außer Kraft gesetzt worden war, hatte Deutschland in Kanada zwar höhere Eingangszölle zu entrichten als England, es war aber gegenüber den anderen Ländern im allgemeinen nicht differenziert. Kanadische Erzeugnisse wurden nun vom 1. August 1898 ab mit den Sätzen des deutschen allgemeinen Zolltarifes belegt. Erst am 1. Oktober 1903 sah sich Kanada daraufhin veranlaßt, von deutschen Erzeugnissen einen Zuschlagszoll von 33⅓ Prozent zum Generaltarif zu erheben. Der kanadische Tarif hatte bisher vier verschiedene Sätze:

1. den britischen *Vorzugstarif* nur für englische Erzeugnisse,
2. den *Mitteltarif* für die Länder, die mit Kanada einen Handelsvertrag abgeschlossen haben,
3. den *Generaltarif* für die Länder, die zu Kanada in keinem Vertragsverhältnisse stehen (wie Deutschland),
4. den *Kampfzolltarif*, der 33⅓ Prozent höher ist als der Generaltarif.

Am 1. März 1910 erreichte dieser Zollkrieg zwischen Deutschland und Kanada ein Ende. Durch eine Vereinbarung der beiden beteiligten Regierungen wurde die Surtaxe auf deutsche Waren aufgehoben, kanadischen Erzeugnissen wurde dafür in Deutschland die Meistbegünstigung für eine Reihe bestimmter Waren gewährt.

Diese formlose Vereinbarung sollte bis zum Abschlusse einer endgültigen Handelsvereinbarung die Handelsbeziehungen zwischen beiden Ländern „provisorisch" regeln. Dieses Zugeständnis kann von beiden Seiten mit einer Kündigungsfrist von zwei Monaten zurückgezogen werden.

Bis heute ist aber die damals in Aussicht genommene definitive Regelung noch nicht erfolgt. Deutschland hat also weiterhin in Kanada die Sätze des Generaltarifes zu entrichten, wodurch es nicht nur England, sondern auch zur Zeit insbesondere Frankreich, Österreich-Ungarn, der Schweiz, Schweden, Norwegen, Spanien, Belgien, den Niederlanden und Italien gegenüber im Nachteil ist. Wenn sich auch der deutsche Export nach Kanada infolge der Aufhebung des Zuschlagszolles in erfreulicher Weise gehoben hat, so muß es doch im Hinblick auf den zum Teil nicht unbedeutenden Zollvorsprung, den die meisten mit uns auf dem kanadischen Markte in den Wettbewerb tretenden fremden Länder genießen, als eine dringende Notwendigkeit bezeichnet werden, mit Kanada recht bald einen Handelsvertrag abzuschließen, der möglichst — abgesehen von England — die volle Meistbegünstigung mit sich bringt.

Wenn wir gerade heute unsere Handelsbeziehungen zu Kanada einer Besprechung unterziehen, so hat dies seinen Grund darin, daß dieses Land im Begriffe steht, mit den Vereinigten Staaten von Amerika ein Handelsabkommen zu treffen, das von wirtschaftlicher und politischer Bedeutung nicht nur für die beiden vertragschließenden Länder selbst, sondern auch für alle europäischen Exportstaaten von der größten Tragweite werden dürfte. Die möglicherweise eintretenden Folgen lassen sich heute noch in keiner Richtung hin übersehen, ganz abgesehen davon, daß man gegenwärtig nicht wissen kann, welche weiteren Ziele durch diese Maßnahme noch erreicht werden sollen. Das steht aber heute schon fest, daß das in Aussicht genommene kanadisch-amerikanische Abkommen den Absatz europäischer Erzeugnisse nach Nordamerika noch mehr erschweren wird.

In den Vereinigten Staaten von Amerika haben sich schon seit längerer Zeit Bestrebungen bemerkbar gemacht, die darauf hinzielten, die Zölle auf landwirtschaftliche Produkte und eine Reihe von industriellen Rohprodukten und fertigen Fabrikaten zu ermäßigen. Diesem Drängen will nunmehr der Präsident Taft in gewisser Beziehung nachgeben, trotzdem er nach Lage der Gesetzgebung dazu gar nicht berechtigt ist, eine Tatsache, die z. B. bei den letzten deutsch-amerikanischen Verhandlungen von seiten der Amerikaner seiner Zeit wiederholt betont worden ist.

Die Vereinigten Staaten von Amerika haben soeben mit Kanada ein Abkommen getroffen, das eine Herabsetzung zahlreicher Zollsätze auf beiden Seiten mit sich bringt. Diese Vereinbarung hat nicht die Form eines regelrechten Handelsvertrages, sondern die zwischen den beiden Parteien verabredeten Zollermäßigungen sollen den Parlamenten gleichsam als Gesetzesvorlage vorgelegt werden. In den Vereinigten Staaten von Amerika sollen die Herabsetzungen der Zölle durch eine Verordnung des General-Gouverneurs zu Recht in Kraft gesetzt werden. Vom Hause der Repräsentanten ist die Vorlage bereits mit großer Stimmenmehrheit zur Annahme gelangt.

Das in Rede stehende Abkommen, dessen Annahme durch die in Frage kommenden gesetzgebenden Körperschaften in beiden Ländern gesichert erscheint, umfaßt im großen ganzen vier Arten von Zollherabsetzungen.

Eine Liste A führt neben einigen gewerblichen Erzeugnissen rund 100 Produkte der Landwirtschaft, des Getreidebaues, der Viehzucht und der Fischerei auf, die als Erzeugnisse der Vereinigten Staaten von Amerika in Kanada zollfrei eingeführt werden können und umgekehrt dieselben Erzeugnisse Kanadas, die in den Vereinigten Staaten von Amerika zollfrei eingeführt werden können, sofern es sich in beiden Fällen um einen direkten Import handelt.

Eine Liste B enthält wiederum rund 100 und zwar industrielle Erzeugnisse der Vereinigten Staaten von Amerika, die in Kanada zu ermäßigten Preisen eingeführt werden können und umgekehrt der-

Digitized by Google

nannten Erzeugnisse Kanadas, die in den Vereinigten Staaten von Amerika zu ermäßigten Zollsätzen eingeführt werden können, sofern es sich in beiden Fällen um einen direkten Import handelt. Die in der Liste B bezeichneten Erzeugnisse sind in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Kanada auf denselben Satz herabgesetzt worden.

Eine Liste C führt einige kanadische Erzeugnisse auf, die in den Vereinigten Staaten von Amerika zu ermäßigten Zollsätzen eingeführt werden können, sofern sie direkt zur Einfuhr gelangen.

Eine Liste D führt einige Erzeugnisse der Vereinigten Staaten von Amerika auf, die in Kanada zu ermäßigten Zollsätzen eingeführt werden können, sofern sie direkt zur Einfuhr gelangen.

Soweit sich heute übersehen läßt, sind in den Listen A bis D keine Erzeugnisse aufgeführt, die für uns direkt in Frage kommen.

Aber selbst in den Fällen, in denen Zollherabsetzungen in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Kanada für Deutschland direkt wenig oder gar nicht ins Gewicht fallen, muß für uns durch dieselben insofern ein Nachteil entstehen, als die Industrie in beiden Ländern durch den Bezug billigerer Rohprodukte gestärkt wird und somit beim Absatz der fertigen Fabrikate im eigenen Lande und auf dem Weltmarkte einen Vorsprung erlangt.

Der Betrag, den die Vereinigten Staaten von Amerika durch das Gegenseitigkeitsabkommen mit Kanada an ihrem Zollaufkommen einbüßen, wird auf 4,8 Millionen Dollar veranschlagt. Auf kanadischer Seite stellt sich diese Einbuße auf 2,5 Millionen Dollar.

Auf welche weiteren Länder diese Zollermäßigungen ausgedehnt werden sollen, geht aus dem Abkommen selbst nicht hervor. Die Regelung dieser Frage scheint dem Ermessen jedes der beiden Kontrahenten überlassen zu sein und wird dieser Punkt definitiv wohl erst nach der Annahme des Abkommens geregelt werden.

Uns erscheint es ganz ausgeschlossen, daß die Vereinigten Staaten von Amerika oder Kanada dritte Länder in den Mitgenuß der in Aussicht genommenen Zollermäßigungen treten lassen werden. Eine ganze Reihe von Zollherabsetzungen würden für die in Frage kommende Partei gar keinen Wert, wenn die Erzeugnisse dritter Länder unter denselben Bedingungen zugelassen würden. Andererseits konnten zahlreiche Vergünstigungen nur den Vereinigten Staaten von Amerika oder nur Kanada zugestanden werden, wenn man nicht die eigene Industrie schweren Gefahren aussetzen wollte. Was die an die Vereinigten Staaten von Amerika gewährten Zollnachlässe anbetrifft, so handelt es sich im großen ganzen um Konzessionen, bei denen die amerikanische Industrie die kanadische nicht zu fürchten braucht.

Daß europäische Erzeugnisse in Kanada dieselben Vorteile genießen werden, wie die Vereinigten Staaten von Amerika, darf vielleicht angenommen werden. Ob diejenigen Staaten, die in Kanada die Meistbegünstigung zu beanspruchen haben, an den bevorstehenden Zollermäßigungen teilnehmen werden, erscheint uns wenig wahrscheinlich. Es wird auch schon davon geschrieben, daß ja die Sätze des britischen Vorzugstarifes in Kanada eine weitere Herabsetzung erfahren dürften, falls sich dies in der Zukunft als notwendig oder wünschenswert erweisen sollte. Hierbei soll bemerkt werden, daß diejenigen Länder, die in Kanada meistbegünstigt sind, keinen Anspruch auf die Sätze des britischen Vorzugstarifes haben.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen zu entnehmen, ist Deutschland nach dem Inkrafttreten des kanadisch-amerikanischen Abkommens im Vergleich zu fast allen Ländern in Kanada differenziert und zwar handelt es sich hierbei um Zollunterschiede, die die Konkurrenzfähigkeit Deutschlands in Frage stellen oder ganz ausschalten. Um so wünschenswerter muß es daher für die deutsche Exportindustrie bezeichnet werden, daß die deutsch-kanadischen Handelsbeziehungen baldmöglichst definitiv geregelt werden und zwar in einer Weise, daß deutsche Erzeugnisse in Kanada die Meistbegünstigung zu beanspruchen haben.

Was das handelspolitische Verhältnis Deutschlands zu den Vereinigten Staaten von Amerika betrifft, so ist der deutsche Bundesrat durch ein Gesetz vom 5. Februar 1910, betreffend die Handelsbeziehungen zu den Vereinigten Staaten von Amerika, ermächtigt worden, bei der Einfuhr von Erzeugnissen der Vereinigten Staaten von Amerika in das deutsche Zollgebiet die Anwendung der in den geltenden Handelsverträgen zugestandenen Zollsätze in angemessenem Umfange zuzulassen. Lassen die Vereinigten Staaten von Amerika durch Gesetze, Verträge mit dritten Ländern oder auf irgend eine andere Weise bezüglich des Warenaustausches zwischen dem Deutschen Reiche und den Vereinigten Staaten von Amerika irgend welche den gegenwärtigen Zustand zuungunsten Deutschlands verschiebende Änderungen eintreten, so wird der Bundesrat nach seinem Ermessen die den Erzeugnissen der Vereinigten Staaten von Amerika gewährten Begünstigungen ganz oder teilweise zurückziehen.

Daraufhin hat der Bundesrat beschlossen, daß auf die Erzeugnisse der Vereinigten Staaten von Amerika vom 8. Februar 1910 bis auf weiteres die in den geltenden Handelsverträgen zugestandenen Zollsätze anzuwenden sind. Demnach sind die Erzeugnisse der Vereinigten Staaten von Amerika von dem genannten Zeitpunkt ab bis auf weiteres wie die Erzeugnisse der in Deutschland meistbegünstigten Länder zu behandeln.

Eine unterm 7. Februar 1910 vom Präsidenten der Vereinigten Staaten von Amerika erlassene Proklamation bestimmt, daß die deutschen Erzeugnisse in den Vereinigten Staaten von Amerika zu den Bedingungen des Mindesttarifes zugelassen werden sollen, wie er in Abschnitt 1 des Gesetzes vom 5. August 1909 (Tarifgesetz) vorgeschrieben ist.

Die amerikanischen und kanadischen Tageszeitungen beschäftigen sich natürlich auch lebhaft mit dem kanadisch-amerikanischen Abkommen und mit der Frage, ob und eventuell auf welche Länder die in der Vereinbarung aufgeführten Ermäßigungen ausgedehnt werden würden. So führt z. B. die „New Yorker Handelszeitung“ aus, daß von gewisser Seite der Vorwurf erhoben worden sei, das Staats-Departement habe bei den Reziprozitäts-Verhandlungen mit Kanada außer Acht gelassen, daß die Kanada zu gewährenden Zollvergünstigungen auch von anderen Nationen, insbesondere seitens Deutschlands auf Grund früherer Abmachungen beansprucht werden dürften. „Daß letzteres solche Forderungen stellen wird, ist durchaus unwahrscheinlich. Denn die Auslegung, welche die deutsche Regierung dem Prinzip der Meistbegünstigung gibt, ist eine andere als die übliche. So behauptete dieselbe z. B. gelegentlich der seinerzeitlich Kuba gewährten 20prozentigen Zollbegünstigung, die Vereinigten Staaten von Amerika hätten die zugestandenen Meistbegünstigungsrechte verletzt.“ Auch wird Kanada erwarten, daß Frankreich auf die gleichen Vergünstigungen Anspruch erheben wird, wie Kanada sie im Begriff steht, den Vereinigten Staaten von Amerika zu gewähren. Seitens Deutschlands kann dies nicht geschehen, da bekanntlich bisher ein fester Vertrag zwischen Deutschland und Kanada nicht zustande gekommen ist. Die Auffassung der amerikanischen Regierung beruhte früher auf der Logik, daß jede neue Abmachung, in welcher sich zwei Länder durch gegenseitige spezielle Konzessionen Ausnahmestellung im Zollrecht einräumen, nur dann einem Dritten unter der Meistbegünstigungsklausel zugute kommen darf, wenn dies dritte Land den beiden anderen entsprechende Gegenkonzessionen bewilligt. Durch das Payne-Aldrich Tarifgesetz sind aber die Vereinigten Staaten von Amerika selbst von dieser Logik abgedrängt worden, so daß sie solche auch nicht mehr gut anderen Ländern vorhalten können.“

Präsident Taft hat denn auch schon besonders darauf hingewiesen, daß es sich mit Kanada um ganz besondere Verhältnisse zwischen zwei Nachbarländern handele. Auch Mexiko soll schon Wünsche nach einem ähnlichen Reziprozitätsabkommen mit den Vereinigten Staaten von Amerika haben laut werden lassen. „Es ist somit durchaus nicht unmöglich, daß es zu einer amerikanischen Zollunion kommen wird, eine Bewegung, die der von deutscher Seite schon vor Jahren gegebenen Anregung zur Bildung einer Kontinental-Zoll-Union ähnelt, nur daß ihr die Spitze fehlt, welche sich in Europa ausgesprochen gegen Amerika richtete.“

Der Spezialhandel des deutschen Wirtschaftsgebietes stellte sich in den letzten drei Jahren mit den Vereinigten Staaten von Amerika und mit Kanada wie folgt:

	1910	1909	1908
	Werte in 1000 Mark		
	Vereinigte Staaten von Amerika		
Einfuhr	1 147 413	1 262 463	1 283 305
Ausfuhr	632 741	606 282	507 840
	Kanada		
Einfuhr	11 636	8389	7074
Ausfuhr	34 687	28 821	20 302

J. K.

Vom neuen japanischen Zolltarifgesetz werden nur sehr wenig Gegenstände mit Einfuhrzöllen verschont und zwar hauptsächlich nur solche, welche für den Gebrauch des Hofes, der Botschafter und Gesandten, der Japan besuchenden ausländischen Persönlichkeiten etc. bestimmt sind, ferner Waffen und Munition, sowie als Brennmaterial dienende Mineralöle (die bei einer Temperatur von 15° C ein spezifisches Gewicht von mehr als 0,875 haben) für die Land- und Seemacht, Kriegsschiffe, Orden und Auszeichnungen, Gegenstände für Wohltätigkeitszwecke, Warenmuster, Gebrauchsgegenstände von Reisenden, gebrauchtes Umzugsgut, Gegenstände, die von der japanischen Kriegsmacht zurückgesandt werden, sowie ausgeführte Gegenstände, welche innerhalb fünf Jahren unverändert zurückgelangen, Umschließungen von ausgeführten Waren bei ihrer Wiedereinfuhr, Gegenstände für den Schiffsgebrauch, die von japanischen Schiffen unterwegs übernommen sind, Wracks und Ausrüstungsgegenstände gestrandeter japanischer Schiffe, wegen Schiffbruchs zurückgebrachtes Ausfuhrgut, Vieh und Geflügel, das zum Staats-Bedarfe oder von den Pferde- und Rindviehzuchtgilden zur Zucht eingeführt wird, schließlich Fangergebnisse und andere Meereserzeugnisse, die von japanischen Schiffen eingebracht werden.

Dann sind noch befreit vom Einfuhrzoll eine Reihe von Gegenständen, die innerhalb eines Jahres nach der Einfuhr wieder ausgeführt werden sollen und zwar zur Bearbeitung, zur Ausbesserung, zum Zwecke wissenschaftlicher Forschungen, zu Versuchszwecken, zu Ausstellungen und anderen Aufführungen, als Muster zur Annahme von Bestellungen eingeführte Gegenstände, sowie Umschließungen zu Einfuhrgütern nach näherer Bezeichnung im Verordnungswege.

Ebenso sparsam wie bei der Befreiung von Einfuhrzöllen ist man mit Vergünstigungen, die außerdem noch von besonderen Verordnungen abhängen. So kann, wenn im Verordnungswege näher bezeichnete Gegenstände aus eingeführten Rohstoffen dargestellt und nach dem Auslande ausgeführt sind, nach Maßgabe einer zu erlassenden Verordnung der Einfuhrzoll ganz oder teilweise erlassen werden. Für Waren, welche in Gebieten erzeugt oder dargestellt sind, die nicht die Vergünstigung besonderer Vertragsbestimmungen genießen, können erforderlichenfalls durch kaiserl. Verordnung unter näherer Angabe der Gebiete und Waren Vergünstigungen innerhalb

Google

der in solchen Vereinbarungen vorgesehenen Vorteile eingeräumt werden.

Aber diese Vergünstigungsbestimmungen sind so dehnbar und erlauben eine so weitherzige Auslegung, daß den Japanern damit ganz freie Hand gelassen ist, ad libitum zu verfahren und eventuell unter dem Schutze des Rechts die weitgehendsten Zollschikanen und Repressivmaßregeln vorzunehmen.

Jedenfalls wird es Aufgabe der deutschen Reichsregierung sein müssen, auf eine klarere Fassung dieser Kautschukbestimmungen hinzuwirken, um die deutsche Industrie vor Uebervorteilungen der geschäftstüchtigen Japaner zu bewahren.

Eingeführte Gewerbserzeugnisse, die auf einem in Japan erbauten Schiffe angebracht oder verwendet worden sind, bleiben vom Einfuhrzoll befreit, wenn sie binnen zwei Jahren vom Tage der Einfuhr ab gerechnet mit dem Schiffe zusammen wieder ausgeführt werden.

Das sind im wesentlichen die Befreiungen und Vergünstigungen des Zolltarifgesetzes, das andererseits wieder recht empfindliche Verschärfungen, natürlich im Verordnungswege, vorsieht. Danach können Boden- und Gewerbserzeugnisse eines Landes, das japanische Schiffe oder japanische Boden- oder Gewerbserzeugnisse ungünstiger behandelt als die Schiffe oder Erzeugnisse anderer Länder, mittels kaiserl. Verordnung neben den im Zolltarif festgesetzten Zöllen mit Zuschlägen bis zur Höhe des Wertes der Waren belegt werden. Ebenso können Waren, für welche im Auslande eine Ausfuhrprämie gezahlt wird, durch kaiserl. Verordnung neben den festgesetzten Zöllen mit Zuschlägen in Höhe solcher Ausfuhrprämie belegt werden.

Verboten ist die Einfuhr von Opium, gefälschtem Geld, Banknoten, Drucksachen, welche öffentliche Sicherheit oder gute Sitten gefährden und von Gegenständen, welche Rechte an Patenten, Modellen, Muster und Handelsmarken verletzen.

In Bezug auf Kunststoffe und Erzeugnissen daraus kommen in der Hauptsache die nachfolgenden Positionen des neuen Zolltarifs mit den angegebenen Zollsätzen in Betracht. Ein Kin entspricht [illegible] kg, ein Jen etwa 3,05 bis 2,95 Mark.

Tarif-Nr	Gegenstand	Maßstab	Zollsatz Jen
290	Künstliche Seide	100 Kin	87,90
288	Seidengarne gesponnen	v. Wert	30 %
289	Seidenzwirn	"	30 %
301	Gewebe aus Wolle und Kunstseide oder aus Wolle, Baumwolle u. Kunstseide		
	1. mit einem Gehalte bis zu 10 % des Gewichts an Seide		
	a) im Gewicht bis zu 100 g auf 1 qm	100 Kin	144
	b) " " " " 200 " " " "	"	136
	c) " " " " 400 " " " "	"	120
	d) andere	"	120
	2. mit einem Gehalt bis zu 25 % des Gewichts an Seide		
	a) im Gewicht bis zu 100 g auf 1 qm	"	168
	b) " " " " 200 " " " "	"	160
	c) " " " " 100 " " " "	"	172
	d) andere	"	[illegible]
302	Gewebe aus Kunstseide und mit Kunstseide gemischte Gewebe, anderweit nicht aufgeführt		
	1. Samt, Plüsch und andere Florgewebe, aufgeschnitten oder nichtaufgeschnitten,		
	A) aus Seide*)	100 Kin	420
	3. andere		
	A) aus Seide	"	420
	B) andere mit einem Gehalte		
	a) bis zu 10 % des Gewichts an Seide	"	[illegible]
	b) " " 25 % "	"	[illegible]
	c) " " 50 % "	"	[illegible]
	d) andere	"	300
305	Stockinett und ähnliche Wirkstoffe, gemustert oder nicht		
	1. ganz oder teilweise aus Kunstseide	v. W.	45 %
	2. andere im Gewichte		
	a) bis zu 200 g auf 1 qm	100 Kin	68,00
	b) " " 600 " " " "	"	[illegible]
	c) andere	"	[illegible]
306	Spitzenstoffe und Netzstoffe; Schleierstoffe, ganz oder teilweise aus Seide	"	600
	Netzstoffe ganz oder teilweise aus Seide	v. W.	45 %
[illegible]	Ledertuch oder Wachstuch	100 Kin	22,40
307	Reisedecken ganz oder teilweise aus Seide	"	232
309	Tischtücher ganz oder teilweise do.	v. W.	[illegible] %
330	Gardinen und Fenstervorhänge do.	"	[illegible] %
331	[illegible] do.	"	[illegible] %
	Quasten, Schleifen etc. do.	"	[illegible] %
331	Luftkissen do.	100 Kin	315
[illegible]	Steppdecken u. Kissen do.	v. W.	50 %

---

*) Unter Seide ist überall Kunstseide zu verstehen.

Tarif-Nr	Gegenstand	Maßstab	Zollsatz Jen.
343	Waren aus Zeugstoffen anderweit nicht angeführt do.	"	50 %
341	Regenmäntel	"	50 %
346	Unterhemden und Unterhosen do.	"	50 %
[illegible]	Handschuhe do.	100 Kin	949
348	Strümpfe und Socken do.	v. W.	50 %
349	Schals, Halstücher usw. do.	100 Kin	853
	teilweise aus Seide do.	"	530
	andere Schals (ohne Pelzwerk) do.	"	[illegible]
350	Krawatten do.	1 Kin	[illegible]
351	Hosenträger do.	100 Kin	[illegible]
352	Gürtel do.	v. W.	50 %
	andere do.	"	30 %
353	Aermelhalter etc. do.	"	[illegible] %
354	Hüte und Hutkörper do.	"	50 %
	andere (Klapphüte) do.	Dutzend	[illegible]
[illegible]	Stiefel, Schuhe, Pantoffeln, Sandalen, Holzschuhe und dgl.		
	ganz oder teilweise aus Seide	v. W.	50 %
	Chinesische Schuhe do.	100 Kin	62,50
	Pantoffeln do.	v. W.	40 %
	Bekleidungsgegenstände do., anderweit nicht aufgeführt	"	50 %
[illegible]	Sämischleder (Nachahmungen)	100 Kin	[illegible]
[illegible]	Schuhleder aus künstlichem Leder	"	88,80
[illegible]	Borstenersatz aus Federkielen (Quill bristles)		frei
[illegible]	Walzenmasse		8,00
[illegible]	Gummiharze außer solchen zu Heilzwecken		frei
231	Explosivstoffe		
	Schießpulver	"	8,08
	Dynamit (einschl. der inneren Verpackung)		6,10
	Zünder		[illegible]
232	Patronen mit Zünd- (Spreng-) Ladung mit Kugeln oder Schrot a) mit Metallhülsen einschl. der inneren Verpackung		[illegible]
	b) andere		23,10
233	Geschosse mit Sprengladung	v. W.	[illegible] %
234	Feuerwerk	100 Kin	12,70
[illegible]	[illegible], Seidenpulver	v. W	20 %
295	Abfall- oder Altfasern		frei
406	Putzsteine	100 Kin	[illegible]
408	Künstl. Schleif- oder Wetzsteine	"	9,00
[illegible]	Künstl. Meerschaum und Waren daraus	v. W.	[illegible] %
418	Asbest und Waren daraus, anderweit nicht aufgeführt	100 Kin	
	Blöcke, Pulver oder Fasern	"	[illegible]
	Garn	"	6,00
	Pappe	"	[illegible]
	andere	"	[illegible]
612	Holzmark auch in Tafeln	v. W.	25 %
[illegible]	Flechtmasse aus Pflanzenstoff	100 Kin	6,00
625	Regen- und Sonnenschirme, ganz oder teilweise Seide	v. W.	[illegible] %
[illegible]	Teerfilz, Teerpapier u. dergl. Waren mit Teer, Asphalt, Baumharz usw. überzogen etc.	100 Kin	2,25
628	[illegible]	v. W.	20 %
[illegible]	Waren aus Kautschuk, anderweit nicht aufgeführt		
	1. Kautschukkleidung (einschl. d. inneren Behältnisse)	100 Kin	18,10
	2. Kautschukteig, wiedergewonnener und anderer nicht vulkanisierter Kautschuk	v. W.	[illegible]
630	Abfälle oder Altmaterial von Kautschuk und Guttapercha, nur zur Wiederverarbeitung verwendbar		frei
631	Hartfiber (Stäbe, Platten, Tafeln, Röhren usw.	100 Kin	[illegible]
632	Zellhorn und Zellhornwaren, anderweit nicht aufgeführt		
	1. Blöcke, Streifen, Stangen, Stäbe, Platten, Blätter, Röhren usw.	100 Kin	[illegible]
	2. Kämme (einschl. der inneren Verpackung)		[illegible]
	3. andere	v. W.	40 %
633	Celalith und Galalithwaren, anderweit nicht aufgeführt		
	1. Blöcke, Streifen, Stangen, Stäbe, Platten, Blätter, Röhren usw.	100 Kin	[illegible]
	2. andere	v. W.	40 %

(Nachdruck verboten.)

Badermann

Tarifierung von Holzmehl. (Nachdruck verboten.) Der Unterausschuß für die Beratung der Gütertarife hat sich für die Aufnahme von Holzmehl in die Gütertarifklasse I ausgesprochen. Maßgebend für diesen Beschluß waren die mannigfachen Feststellungen, wie sie sich bei der Untersuchung der Notwendigkeit dieser Frage ergeben hatten.

In einer früheren Verhandlung über diese Angelegenheit war von der berichtenden Eisenbahnverwaltung mitgeteilt worden, daß die Lage der deutschen Holzmehlindustrie entschieden ungünstig sei, indem sie unter starker Ueberproduktion und unter dem Wettbewerb der unter besseren Bedingungen arbeitenden skandinavischen Industrie leide; dieser Wettbewerb mache sich nicht nur bei der Ausfuhr nach dritten Ländern geltend, sondern auch im Kaufgebiet östlich an den zu Wasser erreichbaren Plätzen in Deutschland selbst. Trotzdem wurde die Streichung von Holzmehl aus der Tarifklasse II beantragt, weil angenommen wurde, daß das Volumen des Holzmehls durch entsprechende Pressung, welche die Verwendbarkeit der Ware nicht beeinträchtigen sollte, so eingeschränkt werden könnte, daß auch in einem normalen Güterwagen annähernd 10 000 kg sich verladen ließen. Außerdem könne das Interesse der Holzmehlindustrie auch durch Aufnahme des Holzmehls in die Güterklasse I (große offene Wagen) genügend gewahrt werden. Da Sendungen in nennenswerter Zahl so gefahren worden seien, woraus zu schließen sei, daß diese Verladungsweise die Ware nicht verschlechtere und auch die Deckenmiete eine besondere Frachtverteuerung nicht darstellen könne.

Da diese Mitteilung in sich Widersprüche enthielt, wurden neue Ermittelungen angestellt und zwar sowohl Erkundigungen bei den Produzenten und Konsumenten eingezogen, welche von den Holzmehlverbrauchern in überwiegendem Sinne dahin beantwortet wurden, daß das Holzmehl durch Pressung minderwertig würde, ebenso auch seine Verarbeitung, nachdem es einmal feucht geworden sei, nicht mehr angängig wäre.

Die Holzmehlfabrik in Erdmannsdorf teilte mit, daß im Inlande sowohl die Linoleum- als auch die Sprengstoff- und Steinholzfabrikanten das Holzmehl ungepreßt wünschen, da die Siebung ganz fein vor Verbrauch [illegible]. Auch in Rücksicht auf die Säcke, die nicht mitgekauft, sondern immer wieder zurückgesandt werden, ist es erforderlich, das Mehl ungepreßt zu liefern. Um der ohnedies schwer ringenden Holzmehlindustrie nicht noch weitere Schwierigkeiten zu bereiten, ist es deshalb unbedingt notwendig, daß auch fernerhin zur Verladung von 5 Tonnen Holzmehl große Wagen bereitgestellt werden, umsomehr als für das Rohmaterial zum Schaden der Industrie nur noch kleine Wagen gestellt werden.

Als Hauptabnehmer der Holzmehlindustrie kommen in erster Linie in Betracht die Linoleum- und Sprengstoffindustrie. Die Linoleumfabrik in Maximiliansau teilte über die bei ihr in Erörterung stehenden Punkte Folgendes mit:

„Durch Pressen leidet das Mehl, da dann eine direkte Verarbeitung nicht angängig ist; es ballt zusammen, während das Mehl locker sein soll. Kleine feuchte Ballen (Kugeln) passieren die Walzenmaschine und geben in der Ware Fehlstellen. Dieselbe Erscheinung tritt bei feuchtem Mehl auf. Also das Mehl darf nicht feucht werden. Einmal naß gewordenes Mehl ist für uns nicht mehr verwendbar, denn feuchte Teile nehmen kein Oel an und außerdem beeinträchtigt die Feuchtigkeit die Farbe. Das Mehl nimmt eine graue Färbung an, wie naß gewordenes Holz (Bretter). Feuchtigkeit ist der schlimmste Feind der Linoleumfabrikation. Eine Trocknung des Mehls erfolgt vor der Verarbeitung nicht mehr. Stark naß gewordenes Mehl wird im Sacke zu einem steinharten Klumpen. Ein Trocknen wäre dann zwecklos."

In gleicher Weise äußerten sich die Bietigheimer Germania Linoleumwerke.

Die Dynamitaktiengesellschaft in Hamburg erklärte:

„Wir verlangen von einem Holzmehl, daß es gut lufttrocken ist und nicht über 10 % Wasser enthält. Bei Beförderung in offenen Wagen müßte das Holzmehl gut abgedeckt sein, aber trotzdem würde dasselbe insbesondere bei feuchtem nebligen Wetter an Brauchbarkeit für uns verlieren, weil es leicht Feuchtigkeit anzieht und wir gezwungen wären, dasselbe zu trocknen, was wir für gewöhnlich nicht machen. Den Feuchtigkeitsgehalt von 4 bis 8 %, den das Holzmehl für gewöhnlich aufweist, entfernen wir bei den geringen Mengen, die den Sprengstoffen zugesetzt werden, dadurch, daß wir dasselbe mit anderen getrockneten, gemahlenen und dabei noch sehr heißen Komponenten, wie Salpeter, vermischen. Dadurch verliert das Holzmehl schon den größten Teil seiner Feuchtigkeit, der Rest wird noch dadurch entfernt, daß dieses Gemisch in eine auf 60 bis 70° C angewärmte Leitung eingebracht wird. Würde nun das Holzmehl während des Transports in offenen Güterwagen an Feuchtigkeit zunehmen, so wäre es fraglich, ob wir durch die erwähnte Manipulation das Wasser aus demselben ganz austreiben würden, und da der Feuchtigkeitsgehalt des Sprengstoffs nur ein geringer sein darf, wären wir gezwungen, das Holzmehl vorher zu trocknen, was für uns von Nachteil wäre. Beim Beladen, sowie Entladen der offenen Wagen würde das Holzmehl bei starkem Regenwetter auch sehr leiden. Darüber, ob durch Pressung das Volumen des Holzmehls so reduziert werden kann, daß 10 000 kg in geschlossenen gedeckten Güterwagen unterzubringen sind, können wir uns nicht äußern, weil wir keine Erfahrung darin haben. Für unsere Zwecke dürfte das Holzmehl, nachdem wir es nur in lockerer mehliger Form gebrauchen können, nur gelinde gepreßt werden; eine zu starke Pressung würde die Holzfasern verdichten, es würden wahrscheinlich Klumpen entstehen, die wir durch Sieben usw. wieder zerteilen müßten."

Aehnliche Aeußerungen liegen vor von der Rheinischen Dynamitfabrik in Cöln und der Sprengstoff-Aktiengesellschaft Carbonit in Hamburg. Hierbei wird noch das weitere erwähnt:

„Selbst in großen Sprengstoffabriken können ganze Wagenladungen Holzmehl nicht so schnell verarbeitet werden, daß nicht beim Lagern feuchter Ware teilweise Fäulnis eintritt, die dem Holzmehl und damit dem Gelatine-Dynamit einen fauligen, stockigen Geruch gibt, der unerwünscht ist. Feuchtes Holzmehl ist die Ursache, welche das Ausschwitzen des Nitroglyzerins beim Gelatinedynamit hervorruft. Da Gelatinedynamit, welches Sprengöl ausschwitzt, vom Verkehr ausgeschlossen ist, ergibt sich ohne weiteres die Schädlichkeit der Verwendung feuchten Holzmehls. Auch gepreßtes Holzmehl ist für die Dynamitfabriken minderwertig, weil es mit den jetzt gebräuchlichen Siebvorrichtungen nicht mehr in den feinverteilten Zustand zu bringen ist, welcher für seine gleichmäßige Mischung nötig ist. Es würden harte Knötchen bleiben, die sich nicht mehr verteilen. Andernfalls müßten Vorrichtungen geschaffen werden, um das gepreßte Holzmehl wieder fein zu zerteilen, was wieder Kosten verursacht. Deshalb ist eine Pressung von Holzmehl auch nicht zu empfehlen."

Die Linoleumfabrik Ankermarke in Delmenhorst berichtete:

„Das von Huchting bezogene Holzmehl, in Säcke verpackt, ist nur etwas zusammengedrückt, also nicht gepreßt; das Mehl kommt hier ziemlich locker an, in welchem Zustande es auch verarbeitet werden muß, und haben wir Schwierigkeiten bei dem Verbrauch dieses Holzmehls allerdings nicht gehabt. Anders verhält es sich dagegen mit einem scharf zusammengepreßten Mehl, und teilen wir diesbezüglich den Standpunkt der süddeutschen Fabriken."

Die Kaffeerösterei Firma Probst und Fehling in Lübeck schrieb:

„Wir benutzen Holzmehl zur Bearbeitung unseres Kaffees. Bislang haben wir den Artikel in Säcken empfangen und war der Inhalt fest gestampft; eine stärkere Pressung, vielleicht auf hydraulischem Wege, kann unseres Erachtens der Artikel nicht vertragen, sofern derselbe für unsere Zwecke Verwendung finden soll. Das Holzmehl würde in diesem Falle durch die harte Pressung zu Klumpen werden, welches für die Bearbeitung des Kaffees hinderlich wäre, da nur in ganz losem Zustande der Artikel von uns verwendet werden kann."

Nachdem diese und eine Reihe weiterer Gutachten, in welchen sich ebenfalls die Verbraucher dahin aussprechen, daß das Holzmehl bei starker Pressung an Gebrauchsfähigkeit verliere, zur Kenntnis der Versammlung gebracht waren, wurde in die Erörterung der Angelegenheit eingetreten.

Es wurde behauptet, daß die Linoleum- und Sprengstoffabriken eine mäßige Erhöhung der Selbstkosten im allgemeinen wohl vertragen könnten; anders stehe es aber bei den Holzmühlen, die Einrichtungen beschaffen müßten, um Holzmehl zu pressen, das dann wieder gelockert werden müsse. Ferner müsse verneint werden, daß die Verminderung des Holzmehlvolumens durch Pressung für die Wagengestellung eine solche Bedeutung habe, um der Industrie solche durchaus unwirtschaftliche Ausgaben zuzumuten. Nach eisenbahnseitigen Feststellungen seien in zwei Monaten im ganzen 190 Wagen Holzmehl entsandt worden. Darunter befinden sich aber eine ganze Anzahl von Sendungen, die offenbar nicht Holzmehl, sondern Sägespäne enthielten, ferner solche, bei denen überhaupt nur etwa 5000 kg versandt worden seien, und andere, bei denen sich die Angaben widersprechen und die deshalb unbrauchbar sind. Scheide man diese Sendungen aus, so blieben als solche, für welche großräumige Wagen tatsächlich gestellt worden seien, nur 77 Sendungen übrig, und würde man hierzu die Sendungen, die zweifellos Holzmehl betreffen, im Gewichte von 6000 kg hinzunehmen, so würde man 162 Sendungen erhalten, aus denen sich pro Jahr 972 Wagenladungen berechnen ließen.

Bei Annahme einer zehntägigen Umlaufzeit wären also 16 bis 20 großräumige Wagen erforderlich, wenn alles Holzmehl in solchen künftig zur Beförderung gelangen sollte, was wohl aber nicht der Fall sein dürfte. Diese Inanspruchnahme des Bestandes von großräumigen Wagen erscheine unter Würdigung der wirtschaftlichen Verhältnisse keineswegs übermäßig, und empfehle die berichtende Verwaltung deshalb, das Holzmehl in die Güterklasse I aufzunehmen.

Bei der Schlußabstimmung wurde dieser Antrag dann auch von der Versammlung mit überwiegender Mehrheit angenommen. D.

Interessantes aus der Tarifbewegung über Kunstseidenabfälle. (Nachdruck verboten.) Die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen hatte sich in ihrer [illegible] Sitzung mit einem Antrag auf Detarifierung der Kunstseidenabfälle zu beschäftigen, der aber abgelehnt wurde.

Das in großer Fülle eisenbahnseitig zusammengetragene Material, das der Beratung zugrunde gelegt wurde, weist eine Reihe von interessanten, statistischen und anderen Feststellungen auf, daß wir es uns nicht versagen können, das Interessanteste daraus mitzuteilen. Der Antrag rührt von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken in Sydowsaue her, welche die Kunstseidenabfälle in den Spezialtarif III versetzt haben wollten.

Kunstseide wird nach verschiedenen Verfahren aus Derivaten der Zellulose hergestellt. Die Herstellung der Kunstseide ist die Umwandlung der Zellulose in einen glänzenden seidenähnlichen Faden. Die einzelnen Sorten der Kunstseiden ergeben sich aus den verschiedenartigen Fabrikationsarten. Die zahlreichen Vorschläge, die für die Erzeugung der Fäden in Anwendung kommen, haben im Prinzip nur geringe Unterschiede: die sorgfältig filtrierte Auflösung der Zellulose oder eines ihrer Derivate wird durch Pressen aus feinen Oeffnungen (Düsen) in eine Flüssigkeit ausgetrieben, die das Lösungs-

Digitized by Google

mittel der Zellulose versetzt, so wird hierdurch gleichzeitig die Zellulose oder ihr Derivat in Form von Fäden gefällt. Die Feinheit der Fäden und auch deren Weichheit hängen von dem Durchmesser der Oeffnungen und dem Gehalt der Zellulose ab. Man unterscheidet drei Arten von Kunstseiden: Kollodiumseide, dargestellt durch Denitrierung von gesponnener Nitrozelluloselösung (Nitroseide), Glanzstoff, dargestellt durch Verspinnen von in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose (Kupferseide), Viskoseseide, hergestellt durch Zersetzen der Cross-Bevanschen Zellulose-Thiokarbonate.

Die Kollodiumseide wird in Kelsterbach und Bobingen von den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M. bis zu 2000 kg täglich (wobei ungefähr 8% Abfall zu rechnen ist), ferner versuchsweise in Elterberg i. S. so hergestellt, daß Baumwollabfälle mit Salpeterschwefelsäure in Nitrozellulose verwandelt wird, diese wird in Spiritus und Aether gelöst und aus feinen Röhrchen ausgespritzt. Die entstandenen Fäden werden aufgewunden, gezwirnt, gehaspelt und mit Schwefelnatrium ihres die Entzündlichkeit bedingenden Salpetersäuregehaltes nach Möglichkeit beraubt.

Die Kupferseide wird von den Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. Elberfeld in Mülhausen-Niedermorschweiler und in Aachen-Oberbruch bis zu 3000 kg täglich (mit ebenfalls 8% Abfall), ferner versuchsweise in Hanau-Groß-Auheim (Hanauer Kunstseidefabrik) und in Petersdorf im Riesengebirge (Berliner Glanzseidefabrik) dargestellt, indem Kupfer in Salmiakgeist gelöst wird und in diese Zellulose (gereinigte und präparierte Holz- oder Baumwollzellulose) eingebracht wird. Der entstehende Sirup wird entweder in Schwefelsäure oder in Natronlauge ausgespritzt, wobei Fäden entstehen, die gespult, gezwirnt, gehaspelt und dann mit Schwefelsäure entkupfert werden. Es ist dies das älteste Verfahren.

Die Viskoseseide wird bei in Sydowsaue von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseidewerken derart hergestellt, daß Zellulose (hauptsächlich Holzzellulose) mit Aetznatron und Schwefelkohlenstoff zu einem Sirup gelöst wird. Dieser wird durch Ausspritzen in Schwefelsäure oder Natriumbisulfit zu Fäden geformt, die gezwirnt und gehaspelt werden. Die tägliche Produktionsmenge beträgt ungefähr 900 kg mit 15% Abfällen.

Die Jahresmengen an in Deutschland hergestellten Kunstseiden insgesamt werden auf ungefähr 3000 Tonnen geschätzt mit durchschnittlich 10% Abfällen.

Die Abfälle entstehen in der Kunstseidefabrikation beim Spinnen, Spulen, Zwirnen, Haspeln und Sortieren und zwar regelmäßig. Die von Versuchen herrührenden Abfälle dagegen sind in ganz geringen Mengen. Der höhere Prozentsatz der Abfälle bei der Viskoseseide sei eine Besonderheit dieses Verfahrens, dessen Verbesserung angestrebt wird. Wie eisenbahnseitig angegeben wurde, kommen folgende Abfälle von Kunstseiden mit dem daneben angegebenen Handelswert für 100 kg in Betracht:

roh und bunte	20 bis 25 Mk.
gebleicht	75 „ 100 „
Roßhaarersatzabfälle	140 „

Bei dem Viskoseverfahren gibt es ferner als Spezialität abgesuchte Abfälle im Werte von 100 Mark und sogenannte Vaselinabfälle, d. h. Abfälle von in die Viskoseflüssigkeit eingetauchten weißen und schwarzen Baumwollfäden im Werte von 50 bis 120 Mark. Es kommt auch vor, daß Ware, die sich im Strang befindet, aber durch irgend eine Ursache minderwertig geworden ist, als Abfall verkauft und versandt wird. Der Wert dieser Art Abfälle bewegt sich zwischen 150 und 300 Mark. Von einer Handelskammer wurde mitgeteilt, daß zum Teil gefärbte und roh sortierte Seidenabfälle, mit denen gegebenenfalls Kunstseidenabfälle konkurrieren, 100 bis 500 Mark per 100 kg kosten.

Ueber die Verwendung der Kunstseideabfälle wurde mitgeteilt, daß sie teilweise wieder aufgesponnen und zu Fäden verarbeitet werden, während ein anderer Teil zur Filzfabrikation verwendet wird. Die Roßhaarersatzabfälle dienen zur Herstellung von Papier und Matratzen, hauptsächlich aber zu Polsterzwecken, entweder allein oder mit echtem Roßhaar versponnen. Die Abfälle finden ferner in großem Umfange als Beimischung zu Baumwolle Verwendung, um Spezialgespinsten einen höheren Glanz zu verleihen, und zu Wolle, und so [illegible], die gefärbt ungefärbte Fasern aufweisen sollen. In geringem Umfange werden aus den Roßhaarabfällen nach dem Entstauben und Kämmen Garne gewonnen, die wie Wollfäden aussehen und in der Textilfabrikation verwendet werden. Aus besonders guten Abfällen (zerrissenen Kunstseidefäden), die noch gefärbt werden können, werden Posamente, Fransen, Schirmpompons, Kragenüberzüge usw. hergestellt. Die Kehrichtabfälle, die nur geringen Wert haben, werden zur Putzwollfabrikation verwendet.

Die Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseidenfabriken begründen ihren Antrag [illegible] damit, daß die niedrigen Baumwoll- und Wollabfälle und Abfälle von echtem Roßhaar in Spezialtarifen seien, was nur bedingungsweise richtig ist. Ferner sei die Verwertung der Abfälle sehr schwierig, durch die geographisch ungünstige Lage ihrer Werke sei es sehr schwer, vor allem mit den am Rheine gelegenen Seidenindustrien in Wettbewerb zu treten. In ihrer Industrie sei mit erheblichen Quantitäten von Abfällen zu rechnen, obwohl sie bei weitem nicht die Produktion ihrer Konkurrenz zu erreichen in der Lage wären. Für das Jahr 1910 hätten sie in der Hauptsache ihre Abfälle nach Frankfurt a. M. geliefert, wo sie einer Sortierung und Weiterverarbeitung unterzogen würden, um dann hauptsächlich ins Ausland, in die Schweiz usw. gesandt zu werden. Die mit der Frankfurter Firma vereinbarten Preise seien unter der Voraussetzung zustande gekommen, daß die Transporte in der niedrigsten Spezialklasse bewerkstelligt würden. Sei dieses aber nicht möglich und müsse die Fracht nach der allgemeinen Wagenladungsklasse bezahlt werden, dann sei es wegen der hohen Arbeitslöhne für das Trocknen und Verpacken wirtschaftlich besser, die Abfälle an Ort und Stelle zu verbrennen.

Badermann.

Aufnahme von Steinholzkörper, auch mit Holzeinlagen, als Rohbaustoffe in den Spezialtarif III. (Nachdruck verboten.) Die Königl. Eisenbahndirektion Magdeburg hatte in der letzten Sitzung der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen einen Antrag der Kaliwerke Aschersleben auf Gewährung des Spezialtarifs III für ein von diesen Werken unter der Bezeichnung „Tekton“ in den Handel gebrachtes Baumaterial zur Erörterung gestellt.

Aus dem der Beratung zugrunde liegenden eisenbahnseitig gesammelten reichhaltigen Material erwähnen wir folgende interessante Feststellungen:

Das Tekton wird aus einer Mischung von Chlormagnesiumlauge, Magnesit, Sägespäne und Sand hergestellt, die in Formen gebunden wird. Zur Erhöhung der Festigkeit werden der Masse Holzlatten eingefügt. Tekton ist, wie das in die Güterklassifikation bereits aufgenommene Steinholz, ein mit vegetabilischen und anderen Stoffen gefüllter Magnesiazement. Es unterscheidet sich jedoch von den bisher bekannten Arten des Steinholzes wesentlich durch die Einfügung der Holzlatten, die durch Patent geschützt ist. Auch sonst bestehen nach Zusammensetzung, Herstellung, Verwendung und Preis erhebliche Unterschiede zwischen Tekton und den anderen Arten des Steinholzes.

Tekton enthält den wertvollen Magnesit in viel geringerer Menge als diese, und als Füllstoffe nur Sand und Sägespäne, während den andern zum Teil auch wertvollere Stoffe, wie Asbestfasern und Holzmehl, beigemischt werden. Daß die Steinholzmasse häufig gefärbt wird, Tekton dagegen nicht, ist nebensächlich. Steinholzmasse wird vorwiegend in Pulverform versandt, an der Verwendungsstelle mit der Chlormagnesiumlauge angerührt und als Fußbodenbelag aufgestrichen. Seltener — unseres Wissens nur noch von der Firma Otto Sening & Co. G. m. b. H. in Potschappel — wird sie in Platten gepreßt, die als Boden- oder Wandbekleidung dienen. Nach der vorliegenden Preisliste dieser Firma sind die Platten entweder quadratisch 1 : 1 m oder rechteckig 1 : 2 m oder 1,52 : 0,63 oder 1,67 : 0,83 m und 10 bis 26 mm stark. Außerdem werden Platten für Treppenstufen geliefert, die 20 bis 30 mm stark sind. Auch kleinere Gebäude werden aus Steinholzplatten dargestellt, dabei dienen jedoch die Platten, die in ein Gerüst von Holz oder Eisen eingesetzt werden, nur als Verkleidung, da das Material nicht tragfähig ist. Tektonmasse wird überhaupt nicht in Pulverform, sondern nur in Körpern von folgenden Formen versandt:

1. Wandplatten, 1,0 bis 3,0 m lang, 30—40 cm breit und 5, 7, 10 oder 15 cm stark.
2. Dielen, 1,6 bis 3,5 m lang, 40,0 cm breit und 3 cm stark.
3. Balken, 3,50—5 m lang und 10 oder 20 bis 26 cm breit und hoch.

Von den Wandplatten dienen die stärkeren von 7 cm an für Umfassungsmauern, die schwächeren, teilweise auch noch die 7 cm starken, für Zwischenwände. Die stärkeren haben innen Hohlräume, die zur Gewichtsverminderung und zugleich zu Isolierungszwecken dienen. Die Wandplatten sind mit Nute und Feder versehen und werden auch bei größeren Gebäuden ohne Gerüst an- und aufeinandergestellt, da das Material infolge der Verbindung der Masse mit den Holzplatten tragfähig ist. Die aus solchen Körpern hergestellten Wände werden außen verputzt und innen gestrichen oder tapeziert.

Bei den Dielen liegt teilweise eine Seite der Holzplatten frei, während diese sonst in die Masse vollständig eingebettet sind. Die Dielen werden auf der unteren Seite verputzt, auf der oberen mit Linoleum oder einer anderen Bekleidung bedeckt.

Die Verwendung der Balken ist ähnlich wie die der Eisenbetonbalken, auch die Balken zeigen innen Hohlräume.

Hauptsächlich verfertigt das Werk gegenwärtig Wandplatten für Zwischenwände und Dielen. Die Herstellung von Platten für Umfassungsmauern und von Balken ist von geringerem Umfang, da das Material noch wenig bekannt ist und infolgedessen Gebäude ausschließlich aus Tektonkörpern bisher nur in geringer Zahl errichtet worden sind. Wenn das Material eingeführt ist, werden auch Körper von anderen Formen, z. B. Säulen und freistehende Pfeiler hergestellt werden. Früher hat das Werk auch ganze Gebäude hergestellt und zerlegt versandt. Die Tektonkörper wurden dabei schon in der Fabrik verputzt. Dies hat sich indessen nicht bewährt, da es nicht gelang, die Fugen zwischen den Platten vollständig zu verdecken. Die Tektonkörper werden daher jetzt nur noch in gewissen Normalgrößen hergestellt, ohne Verputz versandt und auf dem Bauplatz mit der Säge zurechtgeschnitten.

Steinholzplatten werden gepreßt, während die Tektonkörper ohne Druck hergestellt werden. Die Steinholzplatten und die auf den Fußboden aufgetragene Masse werden ferner geglättet oder poliert, die Tektonkörper erfahren, da sie nur als Rohmaterial dienen, keine solche Bearbeitung, sie haben rauhe Oberflächen, in denen die Sägespäne deutlich sichtbar sind.

Der Preis der Tektonkörper ist durchschnittlich etwa 6 Mk. für 100 kg. Der Preis der Steinholzplatten und der Steinholzmasse ist wesentlich höher. Nach der vorliegenden Preisliste von Otto Sening

Google

& Co. kosten 100 kg Steinholzplatten 22,50 bis 30 Mk. Der Preis der Steinholzmasse beträgt nach früherer Mitteilung nicht ganz 20 Mk. für 100 kg. Er dürfte sich auch gegenwärtig auf dieser Höhe halten. Der Preisunterschied erklärt sich aus der verschiedenen Zusammensetzung der Tektons und der anderen Arten des Steinholzes, sowie aus der kostspieligeren Herstellung der Steinholzplatten und der Fußböden aus Steinholzmasse.

Die Königl. Eisenbahndirektion Magdeburg läßt Tektonkörper gegenwärtig als „Steinholzplatten" nach Spezialtarif II abfertigen. Wenn auch in dieser Position die Verbindung von Steinholz mit Holzlatten nicht ausdrücklich zugelassen ist, so können doch diese Abfertigungen nach der gegenwärtigen Tariflage für richtig gehalten werden. Die Kaliwerke Aschersleben haben das Gesuch um Gewährung des Spezialtarifs III in der Hauptsache damit begründet, daß sie bei Abfertigung ihrer Erzeugnisse nach Spezialtarif II keinen ausreichenden Absatz finden könnten. Dies dürfte ohne weiteres glaubhaft sein. Nach dem Preise und der Verwendung der Tektonkörper ist es eisenbahnseitig nicht zweifelhaft, daß der Spezialtarif III die für sie angemessene Tarifklasse ist. Auch wirtschaftliche Bedeutung kommt den Tektonkörpern zu, da dieses Material die Vorzüge leichten und massiven Mauerwerkes vereinigt. Als besondere Vorzüge wurden die Feuersicherheit sowie die geringe Wärme- und Schalleitung bezeichnet. Die Materialien, mit denen die Tektonkörper in Wettbewerb stehen, natürliche und künstliche Bausteine, Gipsbausteine, Gipsdielen, Zementdielen sind in diesem Spezialtarif bereits aufgenommen. Eine billigere Tarifierung gegenüber den Steinholzplatten wird durch den Preisunterschied ohne weiteres gerechtfertigt. Ueberdies dienen die Tektonkörper anderen Zwecken als die Steinholzplatten, stehen mithin nicht mit ihnen in Wettbewerb. Die Versetzung der Steinholzplatten in den Spezialtarif III ist zwar schon wiederholt verlangt worden und könnte wohl auch trotz ihrer verhältnismäßig hohen Preise in Erwägung gezogen werden, weil die mit ihnen konkurrierenden Artikel, wie Kunststein- oder Tonplatten, die zum Teil noch höher im Preise stehen, in den Spezialtarif III verwiesen sind. Auf die Versetzung der Tektonkörper in diesen Spezialtarif könnte aber keine Berufung gegründet werden.

Der Verband deutscher Steinholzfabrikanten hat erklärt, gegen die Versetzung der Tektonkörper in den Spezialtarif III keine Bedenken zu tragen.

Die Bezeichnung „Tekton" ist zur Aufnahme in die Güterklassifikation nicht geeignet. Die Königl. Eisenbahndirektion Magdeburg hat nun folgende Umschreibung vorgeschlagen:

„Steinholzkörper, auch mit Holzeinlagen, als Rohbaustoffe".

Zu „Steinholz" werden die Tektonkörper im Tarif jedenfalls zu bezeichnen sein, da die Masse nach ihrer Zusammensetzung dem entspricht, was der Tarif unter „Steinholz" versteht. Der für die Dienststellen vielleicht nicht ganz verständliche Ausdruck „Körper" wird durch Beispiele zu erläutern sein. Auch möchte hinzugesetzt werden „geformte", da auch ein formloser Klumpen als „Körper" bezeichnet werden kann. Die Einführung des Wortes „auch" vor „mit Holzeinlagen" ist deshalb erwünscht, weil nicht ausgeschlossen ist, daß aus Steinholz auch Rohmaterialien ohne Holzeinlagen hergestellt werden.

Es wurde nun beantragt:

1. in der Position „Steinholzplatten" des Spezialtarifs II zuzusetzen: „soweit nicht im Spezialtarif III genannt";
2. in den Spezialtarif III eine neue Position aufzunehmen: „Steinholzkörper, geformte, z. B. Platten, Balken, Dielen, auch mit Holzeinlagen, nur als Rohbaumaterial verwendbar";
3. den Beschluß für dringlich zu erklären, und dieser Antrag glatt angenommen.

Bedermann.

Wandsbeck. Unter der Firma Knud & Co. G. m. b. H. wurde dahier mit einem Stammkapital von 1 Million Mark ein Unternehmen gegründet, welches Pappen, Kunstlederartikel usw. fabrizieren wird.

Bakelit-Gesellschaft m. b. H. Die den Rütgerswerken Akt.-Ges., Berlin angegliederte Bakelit-Gesellschaft hat bisher auf ihre 300000 M. Anteile 50% (= 150000 M.) einberufen, ihre Tätigkeit aufgenommen und bereits Aufträge erhalten.

Sächsische Kunstseidewerke, Aktiengesellschaft, Elsterberg. Die Gesellschaft hatte die Aktionäre zu einer außerordentlichen Generalversammlung berufen zwecks Beschlußfassung über Sanierung des Unternehmens bzw. Aenderung des Fabrikbetriebes. Wie von der Verwaltung ausgeführt wurde, liegen die Produktionsverhältnisse in der Kunstseidefabrikation zurzeit so ungünstig, daß nach dem bisherigen Verfahren eine weitere Produktion von Kunstseide in Elsterberg augenblicklich unmöglich ist. Die Aktionäre nahmen nun ein Angebot von Hrn. Alexander Bernstein bezügl., der die interimistische Einführung eines neuen Fabrikationszweiges vorschlägt, bis sich die Verhältnisse in der Kunstseidebranche gebessert haben und ein billigeres Produktionsverfahren für Kunstseide praktisch ausgeprobt ist. Der Betrieb für Kunstseide wird jetzt eingestellt, das Bernsteinsche Verfahren wird durch drei Vertrauensleute erprobt, und von dem Ergebnis wird es abhängen, ob es zur Einführung gelangt oder nicht. Daraufhin wurden aus der Versammlung heraus 25000 Mark bedingt gezeichnet, die später hypothekarisch eingetragen werden sollen. In den Aufsichtsrat wurden hinzugewählt Rechtsanwalt Plötner-Plauen, Fabrikant Alfred Schönfeld-Plauen und Kaufmann Trobsch-Zwickau, während Stadtrat Petermann-Elsterberg ausschied.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. J. 12369. Darstellung organischer Säureanhydride. — F. W. de Jahn in Newyork. — 4. III. 10.

39b. N. 11701. Herstellung eines elastischen kautschukähnlichen Materials. — (Zus. z. N. 11154.) — Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. — 12. VIII. 10.

23a. D. 23908. Vorrichtung zum Reinigen von Flüssigkeiten, insbesondere von Oelen aller Art, Kohlenwasserstoffen u. dgl. mittels alkalischer oder saurer Flüssigkeiten. — Rupert und Maidin in Dessau. — 14. IX. 10.

29b. B. 51408. Verfahren zur Gewinnung von [illegible] u. dgl. — (Zus. z. D. R. P. 236394.) — C. R. Baumann in Gravirate und G. E. Dessau in Zürich. — 15. IX. 08.

39b. B. 60758. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Films aus Zelluloseazetat. — Dr. Gustav Bonwitt in Berlin. — 15. VII. 10.

39b. E. 14749. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefolien und -bändern beliebiger Länge aus wässerigen Zelluloselösungen. — Dr. E. Brandenberger in Thaon les Vosges. — 2. VII. 09.

39b. A. 18181. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften der aus Lösungen gewonnenen Kautschukmassen. — Dr. Paul Alexander in Charlottenburg. — 24. XII. 09.

8a. M. 40172. Vorrichtung zum Imprägnieren von Dachpappen. — Ernst Mallmann in Niederlahnstein. — 21. I. 10.

23b. R. 62207. Verfahren zum Reinigen von Rohmontanwachs. — J. [illegible] & Co. in Hamburg. — 30. XI. 09.

8h. F. 29202. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. — Georges F[illegible] in Lyon. — 5. II. 10.

12d. C. 19096. Vorrichtung zum Trennen von ineinander teilweise oder völlig unlöslichen Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts. — Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger. — 31. III. 09.

12q. M. 39098. Verfahren zur Darstellung flüssiger, plastischer oder fester harzartiger Körper. — Dr. G. M[illegible] in Lemberg. — 21. IX. 09.

39a. D. 24909. Zerkleinerungs-Vorrichtung für Kautschukmassen und -gewebe, bei welcher die Rohstoffe in einem geschlossenen, teilweise mit Metallstücken angefüllten Behälter bearbeitet werden. — A. Dujardin in Brüssel-Etterbeek. — 11. X. 10.

39a. G. 31408. Maschine zur Herstellung von Knopfwerkstücken durch Abschleifen der Bruchstücke platten- und schalenartiger Rohmaterialien z. B. Muschelschalen. — G[illegible] Manufacturing Co. in Amsterdam. — 26. IV. 10.

55b. S. 32261. Verfahren zur Gewinnung von Zellulose aus Sägespänen oder zerstückeltem Holz. — P. A. Spasse in Paris. — 17. IX. 10.

4f. T. 14290. Gasglühkörper aus künstlicher Seide. — Dr. Kraidl und Haller in Wien. — 4. VII. 09.

8h. G. 32573. Verfahren zur Behandlung des die Schauseite eines Kunstledererzeugnisses bildenden Gewirkes. — K. J. Gande in Oberfrohna i. S. — 22. IX. 10.

12o. F. 29595. Verfahren zur Herstellung von [illegible] acidylierten Zellulosederivaten. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 24. III. 10.

55a. A. 18197. Bearbeitung von Faserstoff oder Stoffbrei zur Bereitung von Papier, Pappe u. dgl. — H. Arledter in Frodsham (Chester). — 25. VII. 10.

Erteilungen.

29a. 233818. Seilführung der Pflanzenteile für K[illegible]maschinen mit zwei versetzt gegeneinander gelagerten Entfaserungstrommeln. — H. J. Braden in Cöln. — 6. IV. 10.

39b. 233803. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. L. H. Baekeland in Yonkers. — 4. I. 09.

8h. 234044. [illegible]pressen für elastische Erzeugnisse, wie Linoleum. — Rheinische Linoleumwerke Bedburg A.-G. in Bedburg. — 6. VII. 09.

29b. 234038. Verfahren zur Behandlung geformter Acetylzellulose zwecks Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. — Knoll & Co. in Ludwigshafen. — 21. II. 08.

38h. 234063. Verfahren, um minderwertigem Holz durch Färbung das Ansehen wertvolleren Holzes zu geben. — W. A. Hall in Newyork. — 14. VI. 08.

32a. 234150. Herstellung von Verbundgläsern durch Vereinigung von Glasplatten mit Zelluloidplatten. — E. Benedictus in Paris. — 6. I. 10.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem **Kautschuk**, **Guttapercha** usw. sowie Ersatzstoffen, von **Zellhorn** (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und Ledertuchen (Linoleum), von **Kunstharzen**, **Kasein-Erzeugnissen** usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Bernach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg, Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Knaul), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Mai 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. [illegible] u. 15. [illegible] 16—20 Seit. stark. Bezugspreis jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, Einzelne Hefte [illegible] Anzeigenpreis 40 Pfg. f. d. [illegible] Beilagen [illegible] München, Wörthstr. [illegible] J. F. Lehmanns Verlag [illegible] | I. Jahrgang Nr. 10

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher Roßhaarersatzstoffe.

Von Prof. Dr. A. Herzog, Sorau N.-L.

Das natürliche Roßhaar zählt dank seinen vorzüglichen technischen Eigenschaften (Festigkeit, Elastizität, Straffheit, Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene äußere Einflüsse usw.) zu den geschätztesten Faserrohstoffen des Handels. Bekanntlich werden von seiten der Textilindustrie große Mengen dieses wertvollen, aber immerhin sehr kostspieligen Materiales allein zur Herstellung von Kleiderinterstoffen verarbeitet, so daß die immer gesteigerten Bemühungen nach geeigneten, in beliebigen Quantitäten erhältlichen Ersatzstoffen leicht verständlich sind.

Sieht man von den natürlichen groben Produkten dieser Art (Tillandsiafaser, Crin d'Afrique u. a.), die lediglich als Ersatz der minderen Roßhaarqualitäten (Polster- und Stopfmaterial) Verwendung finden, ab, so bleiben nur die künstlichen Ersatzfäden übrig, deren Herstellung in der letzten Zeit, dank den großen Erfahrungen der Kunstseidenindustrie, überraschend günstige Fortschritte gemacht hat. Wenn es gegenwärtig auch noch nicht möglich ist, in jeder Hinsicht befriedigende Kunstfäden herzustellen, so steht doch zu hoffen, daß es in nicht zu ferner Zeit gelingen wird, die noch vorhandenen Mängel, die übrigens auch den Kunstseiden anhaften, zum großen Teil zu beseitigen.

Zur Herstellung der genannten Ersatzstoffe dienen die gleichen Materialien wie in der Kunstseidenindustrie (Lösungen von Zellulose).

Massot[1]), dem wir eine Studie über die Eigenschaften einiger Kunstfäden verdanken, teilt dieselben nach ihrer Herstellung in folgende vier Gruppen ein:

1. Kunstfäden so hergestellt, daß zwei oder mehrere Kunstseidenfäden unmittelbar nach ihrer Erzeugung zusammenlaufen, so daß sie sich im noch feuchten Zustande zu einem vollständig geschlossenen Einzelfaden vereinigen.

2. Garnfäden aus Baumwolle, Ramie, Kunstseide usw. werden durch ein Lösungsmittel (Kupferoxydammoniak, Chlorzinkjod, Schwefelsäure) hindurchgeführt, so daß die Einzelfäden durch die eintretende starke Quellung untereinander verschmelzen.

3. Kupferoxydammoniakzellulose wird aus entsprechenden Oeffnungen in starke, mit 2—6%igem Ammoniak versetzte Aetznatronlösung unter Druck eintreten gelassen und die so gebildeten Fäden vor dem darauf folgenden Säuern und Trocknen in kalte konzentrierte Aetzkalilösung getaucht.

4. Garnfäden aus geeignetem Material (z. B. Baumwolle) und bestimmter Dicke werden durch eine Viskoselösung gezogen und nach der üblichen Zersetzung der Viskose gewaschen und getrocknet.

Die von mir durchgeführten, im folgenden näher beleuchteten Untersuchungen verschiedener Kunstfäden hatten vorzugsweise das Studium des **optischen Verhaltens** im Polarisationsmikroskop und der **Festigkeitseigentümlichkeiten** zum Gegenstand. Das benutzte Material stammte, soweit es mir überhaupt zugänglich war, von verschiedenen großen Firmen, denen ich an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Ich unterzog folgende Marken den erwähnten Prüfungen:

1. Acetatroßhaar (11 Muster)
2. Viscellingarn (3 „)
3. Helios (11 „)
4. Lan Seide (1 „)
5. Sirius (11 „)
6. Meteor (1 „)
7. Kunsthaar (1 „)

Die optischen Untersuchungen, die ich, abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse, welches sie verschiedentlich darboten, mit besonderer Rücksicht auf ihre praktische Verwendung bei der wissenschaftlich-analytischen „Bestimmung" von Kunstfäden ausgeführt habe, betrafen die Ermittlung der für die einzelnen Handelsmarken charakteristischen Polarisationsfarben (Verteilung und Höhe) und die genaue Feststellung der relativen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse. Auf die Methodik dieser Arbeiten kann hier natürlich nicht näher eingegangen werden und

---

[1]) Massot, Zur Herstellung einiger Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie. Chem. Ztg. 1907, Nr. 80.

Digitized by Google

wird auf die betreffende Literatur[1]) namentlich auf zwei unten angegebene Arbeiten des Verfassers verwiesen.

Am Schlusse des die optischen Eigenschaften behandelnden Artikels habe ich versucht, die grundlegenden charakteristischen Merkmale zu einem analytischen Bestimmungsschlüssel zu verarbeiten (Tab. 1).

Der zweite Teil meiner Untersuchungen hatte die Prüfung der allgemeinen Formverhältnisse und die zahlenmäßige Feststellung der durchschnittlichen Breiten, der absoluten Fadenquerschnittsflächen und ganz besonders der Festigkeitseigentümlichkeiten im trockenen und feuchten Zustande zum Endzweck.

Leider bin ich derzeit noch nicht in der Lage, die zum Vergleiche wünschenswerten Daten über die natürlichen Roßhaare vorzulegen, da ich bisher nicht über genügend abgestufte Qualitäten dieses Materials verfüge.

Ich behalte mir aber für die nächste Zeit die eingehende Berichterstattung über dieses Thema vor.

1. Optische Untersuchungen.

Die nachfolgenden Angaben über die im Polarisationsmikroskop beobachteten Interferenzfarben der Kunstfäden beziehen sich, wo nicht anders bemerkt, durchwegs auf Kanadabalsampräparate. Harter Kanadabalsam ist nach meinen Erfahrungen das beste und einfachste Präparationsmittel, da er die Fasersubstanz weder durch Quellung noch sonstwie ungünstig verändert, außerdem hat er den Vorteil, daß er eine der Beobachtung im Polarisationsmikroskop sehr günstige physikalische Aufhellung des Präparates bewirkt.

Verhielten sich sämtliche Kunstfäden und Kunstseiden den gewöhnlichen Präparationsflüssigkeiten gegenüber in gleicher Weise, etwa so wie dies bei den natürlichen Faserstoffen annähernd der Fall ist, dann läge keine besondere Veranlassung vor, bei Untersuchungen im Polarisationsmikroskop auf das Einschlußmittel Rücksicht zu nehmen. Dem ist aber, wie die Untersuchungen verschiedener Forscher gelehrt haben, durchaus nicht so. Selbst Wasser allein ruft, wie auch die Tabelle 2 lehrt, erhebliche physikalische Veränderungen der Kunstfäden hervor. Während z. B. der Azetatfaden keine merkliche Quellung erleidet, beträgt diese bei dem Kunststoff Meteor 54%. Ich halte es für geboten, auf diesen scheinbar geringfügigen Umstand besonders aufmerksam zu machen, da ich gefunden habe, daß die Lichtbrechung der Kunstfäden und Kunstseiden durch die angewendeten Präparationsflüssigkeiten ganz erheblich beeinflußt wird. So beobachtete ich u. a. eine auffallende Änderung in der Lichtbrechung bei einer mir kürzlich zur technologischen Prüfung vorgelegenen Zellulosekunstseide. Die sehr gleichmäßig stielrund gebauten Fäden ließen hierbei auffallende Unterschiede in der Höhe der Interferenzfarben erkennen, je nachdem die Beobachtung in Wasser oder Kanadabalsam erfolgte. Im ersten Falle bildete Indigo II die vorherrschende Interferenzfarbe, im zweiten Falle erschien die Fasermitte zumeist in gelben und grünen Farbentönen der zweiten Ordnung. Die Quellung in Wasser, welche nach besonderen angestellten Messungen 57.1% betrug, hatte also einen deutlichen Rückgang in der spezifischen Doppelbrechung bewirkt. Um jeden Zweifel auszuschließen, ließ ich zu den in Wasser liegenden, zwischen gekreuzten Nicols eingestellten Fasern wasserentziehende Mittel, z. B. konzentriertes Glyzerin, hinzutreten und beobachtete die hierbei auftretenden Aenderungen in der Höhe der Interferenzfarben. Wie nun diese Beobachtungen lehrten, war in kürzester Zeit ein Rückgang der Quellung, beziehungsweise ein Steigen der Polarisationsfarben festzustellen. Nach Verdrängung des Glyzerins durch Wasser konnte der ursprüngliche Zustand nahezu vollständig wiederhergestellt werden.

Azetatroßhaar.

In vollständiger Uebereinstimmung mit der aus Azetylzellulose bestehenden Kunstseide zeigten auch alle untersuchten groben Fadengebilde eine nur sehr schwache spezifische Doppelbrechung.

Die Prüfung von Längs- und Querschnittsansichten ergab außerdem, daß sich ein großer Teil der als Roßhaarersatz verwendeten Fäden aus Azetatzellulose aus zwei optisch wesentlich verschiedenen Schichten zusammensetzt, und zwar 1. aus einem nur sehr schwach doppelbrechenden **Kern** und 2. aus einer wesentlich stärker doppelbrechenden **Hülle**. Kern und Hülle weisen in der Längsansicht die gleiche Orientierung der wirksamen Elastizitätsellipse auf, denn in beiden Fällen waren unter + 45° Subtraktionsfarben, unter — 45° Additionsfarben zu beobachten. Die Hülle zeigte zumeist Gelb I, der Kern in Verbindung mit den ober- und unterhalb gelegenen Hüllpartien Graublau I bis Hellblau I. Die niederen Polarisationsfarben der Fasermitte sind durch die geringere spezifische Doppelbrechung der Kernsubstanz hinreichend verständlich. Sehr deutlich war die schwach doppelbrechende Natur des Kernes nach Einwirkung von Eisessig zu beobachten. Unter dem Einflusse dieser Säure trat zuerst starke Quellung und schließlich gänzliche Lösung des Fadens ein. Dieser Vorgang konnte zwischen gekreuzten Nicols vom Rande nach der Mitte des Fadens zu bequem verfolgt werden. Vorerst trat nämlich ein starkes Sinken der Polarisationsfarben des Randes ein (in der Regel von Gelb I nach Dunkelgrau I), nach einiger Zeit blieb nur der dunkelgraublaue Kern zurück, der aber nach und nach auch verschwand. Die optische Orientierung der wirksamen Elastizitätsellipse hatte aber bei diesem Vorgange keine Aenderung erfahren. Wie nämlich ein unter + 45° eingeschaltetes Gipsplättchen Rot I lehrte, waren Rand und Kern unter + 45° in Subtraktion, unter — 45° in Addition. Die Polarisationsfarben treten hierbei in deutlich voneinander getrennten Zonen auf. Von Außen nach Innen gerechnet war die Aufeinanderfolge der Farben unter + 45°: Orange I, Hellblau I, Orange I; unter — 45°: Indigo II, Gelb II, Indigo II.

Sehr lehrreiche Beobachtungen konnten auch auf Fadenquerschnitten angestellt werden. Zwischen gekreuzten Nicols erschienen die Hüllpartien ebenso wie in der Längsansicht stärker doppelbrechend wie die Kernteile. In manchen Fällen konnte zwischen beiden Teilen eine neutrale schwarze Zone wahrgenommen werden. Häufig ließ der Kern auch bei sehr dünnen Schnitten keine Aufhellung des Gesichtsfeldes erkennen, er verhielt sich also in dieser Lage wie ein isotroper Körper. Jene Teile der Querschnitte, welche mit den Schwingungsrichtungen der Nicolschen Prismen zusammenfielen, lieferten aus optisch leicht erklärlichen Gründen ein schwarzes Kreuz. Bei genauerem Zusehen konnte auch in den schwach doppelbrechenden Kernteilen ein schwarzes Kreuz wahrgenommen werden. Nach Einschaltung eines verzögernden Gipsplättchens Rot I zeigten die durch das neutrale Kreuz gebildeten Quadranten des Querschnittes folgendes Verhalten:

	+ 45°	— 45°
Kern (sofern überhaupt doppelbrechend)	Addition	Subtraktion
Hülle	Subtraktion	Addition

---

[1] H. Ambronn, Anleitung zur Benützung des Polarisationsmikroskops. Leipzig 1892.

Nägeli und Schwendener, Das Mikroskop. Leipzig 1877.

A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. Dresden 1910.

A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe. München 1908.

Digitized by Google

Die Kreuzbalken der Hülle und des Kernes und die ringförmige Schichte gaben hiebei, wie selbstverständlich, den roten Gipsgrund unverändert wieder.

Das beschriebene Verhalten spricht dafür, daß die auf dem Fadenquerschnitte wirksame Elastizitätsellipse in den Hüll- und Randteilen eine verschiedene Orientierung aufweist. Bei den ersteren steht die längere Achse radial, bei den letzteren tangential.

Die geringe Lichtbrechung der Kernteile ließ sich auf den Querschnitten auch ohne Polarisationsmikroskop sehr deutlich nachweisen. Bei hoher Einstellung, bzw. beim Heben des Tubus war der Kern von einem hellen Saume, bei tiefer Einstellung bzw. beim Senken des Tubus von einem dunklen Saum begrenzt, ein Beweis für die schwächere Lichtbrechung des Kernes gegenüber der umgebenden Hüllsubstanz des Fadens. Die Begründung dieser Folgerung findet sich u. a. in der früher zitierten Arbeit „Ueber die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden".

Die von mir geprüften Azetatfäden besaßen in allen Fällen einen nahezu kreisförmigen Querschnitt, der nur hie und da schwach gefurcht erschien. Die Gleichmäßigkeit in den gemessenen Fadendurchmessern war durchaus sehr befriedigend. Zahlenmäßige Angaben über die den geprüften Fäden zukommenden Durchmesser sind in Tabelle 2 enthalten.

Das oben beschriebene optische Verhalten zeigten entweder alle oder die meisten Einzelfäden der in den Tabellen 2 und 3 mit den laufenden Nummern 1, 2, 3, 4, 7, 8 und 9 bezeichneten Proben.

Im Besonderen wäre noch zu bemerken:

Die Proben Nr. 1, 2, 3 und 4 verhielten sich durchwegs so wie eben angegeben. Bei Nr. 2 und 3 war indessen der Unterschied in der spezifischen Doppelbrechung der Kern- und Hüllteile bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei 1 und 4. Die Faserhülle erschien bei 1 und 3 in der Regel

Ohne Gips	mit Gips Rot I	
	+ 45°	− 45°
Weiß I bis Gelb I	Hellblau I (Subtraktion)	Gelb II (Addition)

Bei Nr. 4 zeigte der Kern fast durchwegs folgendes Verhalten:

Ohne Gips	mit Gips Rot I	
	+ 45°	− 45°
Graublau I	Gelborange I (Subtraktion)	Indigblau II (Addition)

Die Fäden von Nr. 5 zeigten keinen Mittelteil von ausgesprochen abweichender Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nikols leuchteten die Fäden in einer ziemlich gleichmäßigen gelben Farbe auf (Gelb I). Ein Teil der Fäden von Nr. 6 ließ die gleichen Erscheinungen wie Nr. 5 wahrnehmen, ein anderer dagegen zeigte das folgende Verhalten:

	Ohne Gips	Mit Gips Rot I	
		+ 45°	− 45°
Rand des Fadens	Schwarz	Rot I	Rot I
Mitte des Fadens	Grau I bis Weiß I	Gelb bis Weiß I (Subtraktion)	Blau II bis Gelb (Addition)

Der Rand der Fäden verhielt sich also einfach-, die Mitte doppelbrechend. Ich bemerke, daß die Grenze zwischen den optisch verschiedenen Teilen nicht genau parallel zur Längsrichtung der Fasern verlief. Infolge der ungleichmäßigen balligen Verteilung der grauweißen Farbentöne erinnerte das Polarisationsbild einigermaßen an Haufenwolken.

Ein kleiner Teil der Fasern von Nr. 6 zeigte auch in seinen Randteilen Doppelbrechung, die, wie sich aus dem Auftreten einer höheren Polarisationsfarbe (Gelb I) ergab, sogar stärker war wie die der mittleren Partien. Bei Nr. 7 wurden besonders breite Kernteile beobachtet, im übrigen verhielten sich die Fäden wie die der Nummern 2 und 4.

Bei den Nummern 8 und 9 fielen viele Fäden durch auffallend schwache Doppelbrechung auf:

Ohne Gips	mit Gips Rot I	
	+ 45°	− 45°
Grau bis Hellblau I	Gelb I (Subtraktion)	Blau II (Addition)

Der Rest der Fäden verhielt sich so wie 2 und 4.

Entsprechend den geringen Fadendicken der Nummern 10 und 11 (Dicke 0,140 bez. 0,136 mm) konnten nur lichtschwache Polarisationsfarben (bis Gelb I reichend) beobachtet werden. Unter — 45° waren die Fäden in Subtraktion, unter — 45° in Addition.

Auf Grund des vorstehend beschriebenen Verhaltens verschiedener Proben von Azetatfäden im Polarisationsmikroskop läßt sich folgende optische Charakteristik dieses Kunststoffes aufstellen:

1. Die spezifische Doppelbrechung der Fäden ist trotz der erheblichen Fadendicke nur sehr gering. Die zu beobachtenden Polarisationsfarben bewegen sich lediglich innerhalb der ersten Ordnung. Als obere Grenzfarbe kann ein lichtschwaches Gelbbraun angesehen werden.

2. Die Orientierung der wirksamen Elastizitätsellipse in der Längsrichtung der Faser ist stets derart, daß die längere Achse senkrecht, die kürzere parallel zur Faserlängsrichtung verläuft. Das gilt sowohl für die Rand- wie für die Flächenteile der Faser. Das Azetatroßhaar stimmt demgemäß vollkommen mit der Azetatseide überein, dahingegen steht es in optischem Gegensatz zu allen anderen Kunststoffen (Meteor, Sirius, Viszellin, Helios u. a.) und Kunstseiden (Kollodium-, Zellulose-, Viskose- und Gelatineseide).

3. Abweichungen in der Stärke der Doppelbrechung sind häufig an ein und derselben Faser zu beobachten. In der Regel ist der die Mitte des Fadens füllende Kern schwächer, die Hüllsubstanz stärker lichtbrechend.

Dieses Verhalten des Azetatroßhaares im polarisierten Lichte ist so charakteristisch, daß es unter allen Umständen zur sicheren Identifizierung dieses Kunststoffes ausreicht.

In Nr. 40, Jahrgang 1910 der Chemiker-Zeitung berichtete ich über eine zufällig beobachtete Aenderung des optischen Verhaltens von in Kanadabalsam eingebetteter Azetatkunstseide (Wechsel in der Lage der Elastizitätsellipsenachsen). Leider lieferten alle Versuche, die ich zur Wiederholung dieser Beobachtung anstellte, ein durchwegs negatives Resultat. Dahingegen konnte ich an zahlreichen Fasern eine nachträglich eingetretene verstärkte Doppelbrechung mit aller Sicherheit feststellen; diese war namentlich bei den in Kanadabalsam eingebetteten Fasern der Fall. Während nämlich ein Teil der unmittelbar nebeneinanderliegenden Fasern seine ursprüngliche sehr schwache Doppelbrechung, die sich zwischen gekreuzten Nikols im Auftreten der niedersten Polarisationsfarben verriet, bewahrt hatte, zeigte ein anderer Teil eine wesentliche Verstärkung der Doppelbrechung, die sich durch sehr helle Farben (Weiß I, Gelb I) zu erkennen gab. Diese Erscheinung war aber nicht an der ganzen Faser, sondern nur stellenweise zu beobachten. Wie die weitere Prüfung mit einem verzögernden Gipsplättchen (Rot I) ergab, war hiebei die allgemeine Orientierung der Elastizitätsellipse unverändert geblieben. Es zeigten nämlich die unveränderten Stellen unter + 45° Hellblau I, unter — 45° Gelb II, die veränderten Stellen unter + 45° Orange I, unter — 45° Indigo II; d. h. in beiden waren die Fasern unter + 45° in Subtraktion, unter — 45° in Addition. Ein Be-

Digitized by Google

weis dafür, daß die längere Achse der wirksamen Elastizitätsellipse radial, die kürzere axial, d. h. parallel zur Längsrichtung der Faser gestellt war. Im ersten Falle hatte lediglich die Exzentrizität der Ellipse, entsprechend der verstärkten Doppelbrechung, zugenommen.

Visselingarn

(Fürst G. Donnersmarcksche Kunstseide- und Azetatwerke, Sydowsaue bei Stettin.)

Eine von mir geprüfte, hellbraun gefärbte Probe zeigte in morphologischer Hinsicht alle von Massot für Visselingarn aufgestellten mikroskopischen Merkmale. Der durchschnittliche Fadendurchmesser betrug 0,197 mm. Zwei andere schwarz gefärbte und leider für die optischen Untersuchungen nicht recht brauchbaren Proben maßen 0,113 bis 0,111 mm.

Infolge des hohen Luftgehaltes der im Inneren des Fadens vorhandenen, meist exzentrisch gelegenen Baumwollgarnseele erschien dieser Teil bei der mikroskopischen Untersuchung fast stets dunkel. Durch Anwendung einer wässerigen, konzentrierten Chloralhydratlösung gelang es aber stets eine für Polarisationszwecke genügende Aufhellung, namentlich in der Nähe der Rißenden zu erzielen.

Nach den vorgenommenen Messungen nahm der Kern (Baumwolle) einen namhaften Teil der Gesamtquerschnittsfläche des Fadens ein, und zwar:

Probe:	Von der Gesamtquerschnittsfläche entfallen % auf	
	den Kern (Baumwolle)	die Hülle (Viskose)
Nr. 1. Visselingarn roh	4[illegible]	53
„ 2. „ roh-schwarz	44	56
„ 3. „ schwarz-schwarz	3[illegible]	63

Die den Baumwollfaden umhüllende Viskosesubstanz ließ zwischen gekreuzten Nicols dieselben Erscheinungen erkennen, wie sie bei dem im folgenden beschriebenen Heliosfaden in geradezu typischer Weise auftraten, nur waren die aus den verschiedenen Farbenordnungen bestehenden Bänder viel ungleichmäßiger. Die Mitte des Fadens zeigte, je nach der optischen Dicke, wenig ausgeprägte, blasse Farben der höheren Ordnungen. Sehr häufig war auch „Weiß der höheren Ordnungen“ zu beobachten.

Nach Einschaltung verzögernder Gipsplättchen waren alle Teile des Fadens mit Rücksicht auf den Charakter der auftretenden Farben unter + 45° in Addition, unter — 45° in Subtraktion.

Auffallende Gegensätze zwischen Kern und Hülle konnten in den beiden Orthogonalstellungen beobachtet werden. Während nämlich die Hüllsubstanz unter 0° und 90° vollständig dunkel erschien (gerade Auslöschung), ließ der aus Baumwolle bestehende Kern in beiden Lagen eine sehr deutliche Aufhellung erkennen. Diese Eigentümlichkeit hängt, wie ich a. a. O.[1] angeführt habe, mit dem tangential erhielten Verlauf der wirksamen Elastizitätsellipse der Baumwollfaser (Längsansicht) zusammen. Nicht selten konnte ich an den pinselartig hervortretenden Baumwollfasern der künstlichen Rißenden die von mir beschriebenen anomalen Polarisationserscheinungen, welche im sprunghaften Wechsel der Elastizitätsellipse ihre Ursache haben, mit größter Deutlichkeit beobachten.

---

[1] A. Herzog, Zur Kenntnis der Doppelbrechung der Baumwollfaser. Koll. Zeitschr. 5, Heft 1.

(Schluß folgt.)

Japanische Leder- und Öl-Papiere.

Von Ing.-Chem. B. Šetlik, Vorstand der chem. Abt. des Technol. Museums in Prag.

Ich beabsichtige in diesem Aufsatze ausschließlich nur die Imitationen von Leder und wasserdichten Stoffen aus Papier und dem Papier ähnlichen Rohstoffen zu behandeln, dagegen will ich mich nicht mit den verschiedenen Kunststoffen beschäftigen, welche durch Imprägnation oder Anstrich aus Filzplatten, Tuchen und anderen Geweben oder durch Pressen aus plastischen Massen erzeugt werden, wie z. B. die verschiedenen Arten von englischem Leder, Wachstuch, Linoleum usw. Ebenso werde ich nicht die verschiedenen künstlichen Leder, welche durch Zusammenpressen und Kleben von Lederabfällen entstehen, besprechen*). Es ist bekannt, daß in Japan sehr verschiedene ausgezeichnete Schreib-, Druck- und Packpapiere erzeugt werden, welche meistens eine hervorragende Festigkeit besitzen, einige Sorten haben aber daneben eine große Biegsamkeit und Elastizität, so daß man sie biegen, knittern, falten und rollen kann, ohne sie zu zerreißen oder zu beschädigen. Einige Kreppapiere sind so geschmeidig, daß man sie an Stelle von Stoffen zur Kleiderherstellung als Ersatz von Leinwand und anderen Geweben benutzen kann, andere sind wieder dichter, dicker und wasserdicht, so daß sie zur Herstellung von Schirmen, Hüten, Fußbekleidung, Etuis und Brieftaschen anstatt Leder dienen; einige werden auch als Tapeten angewendet. Bevor ich aber speziell diese Leder- und Oelpapiere behandeln werde, muß ich einige Worte über die japanischen Papiere, ihre Herstellung und Eigenschaften im Allgemeinen sagen. In Japan wird das Papier meistens durch Handarbeit erzeugt und zwar in ähnlicher Weise wie das Büttenpapier bei uns hergestellt wird, nur mit dem Unterschied, daß dort dank der Geschicklichkeit der japanischen Arbeiter sehr große und fehlerfreie Blätter erzielt werden. Die Papiererzeugung ist dort die wichtigste Hausarbeit. Die japanischen Papiere verdanken ihre gute Eigenschaften hauptsächlich dem guten Rohstoffe, den man zur Fabrikation benutzt. Man kann schon ein echtes japanisches Papier beim Zerreißen nach der verhältnismäßig großen Länge der Fasern erkennen. In Japan werden die Bastfasern folgender Pflanzen zur Papierherstellung angewendet: Papiermaulbeerbaum Morus papyrifera (jap. Kodin), M. alba (jp. Kuwa) weißer Maulbeerbaum, Edgeworthia papyrifera (jap. Mitsumata) [eine zu Thymelaceen gehörende Pflanze], Wickstroemia canescens (japan. Gampi), auch eine Thymelacee.

Die Fasern von Kodin sind am längsten und am festesten, die daraus erzeugten Papiere sind weich und biegsam, die aus Gampi erzeugten dagegen sind gelblich, glänzend und knistern in der Hand; die Papiere aus Mitsumatafasern sind nicht hygroskopisch und werden von Wärme nicht angegriffen.

Alle diese Fasern sind länger als die bei uns in Europa bei der Papierfabrikation angewendeten Fasern und verfilzen sich besser, wozu auch das dort übliche mehrmalige Schöpfen des Papierstoffes beiträgt. Den

---

*) Ueber ähnliche Imitation hat Dr. O. Kausch unlängst in dieser (Nr. 11) Zeitschrift geschrieben.

Google

rohen Bast, wie er von den Bauern geliefert wird, läßt man zuerst in fließendem Wasser liegen, dann kocht man ihn mit Kalkmilch oder mit Holzaschenlauge, nachher wird er ausgewaschen und mit Holzhämmern geschlagen und in dieser Weise zerfasert. Alle diese Operationen schonen die Faser mehr, als es bei unserer Halbstoffabrikation der Fall ist. Die Fasern und das fertige Papier werden gar nicht oder nur an der Sonne gebleicht, was natürlich auch zur Dauerhaftigkeit des japanischen Papieres beiträgt; die Rohstoffe werden beim Mahlen auch mehr geschont wie bei uns. Die japanischen Papiere werden auch nicht so stark satiniert wie unsere und — was sehr wichtig ist — sie werden fast nicht beschwert, nur gerade die Leder- und Oelpapiere werden mit Kaolin (verhältnismäßig wenig) gefüllt. Neben den schon genannten Pflanzenfasern dienen als Rohstoffe zur Papiererzeugung noch Bambus, Reisstrohstoff, verschiedene Nesselfasern, Holzzellstoff und nur hie und da, gerade in den Lederpapieren, findet man einen geringen Zusatz von Holzschliff (vielleicht aus europäischen alten Papierabfällen). Die japanischen Lederpapiere (Kami-Kawa[1]) kommen gewöhnlich in großen Bogen in den Handel, manchmal auch in längeren Streifen. Man unterscheidet einfache gekopperte oder glatte lackierte mit bunten oder goldenen Mustern bedruckte Papiere; manchmal imitieren sie verschiedene Arten von Leder wie Chagrin, Maroquin-Leder. Einige sind mit Oel getränkt, andere nur oberflächlich mit wasserfestem Anstrich versehen. Die einzelnen Papierschichten, aus welchen das Papier besteht, lassen sich gewöhnlich auch nach dem Kochen im Wasser nicht trennen, da sie miteinander innig verfilzt sind; nur einige, welche sehr weich, dick und nicht viel gepreßt, nur mit Stärke geklebt sind, lassen sich in einzelne Schichten spalten und verteilen. J. Rein in seinem Werke Japan (II. Band) beschreibt die Erzeugung von Lederpapieren in folgenden Worten: Man breitet das Papier auf einem Brett so aus, daß die glatte Seite (die japanischen Handpapiere sind gewöhnlich nur auf einer Seite geglättet) nach oben gerichtet ist, überstreicht dieselbe mit verdünntem Reiskleister, dem etwas Kienruß beigemengt ist und hängt es dann über horizontal laufenden Stangen zum Trocknen. Nach 1—2 Tagen, wenn es trocken ist, wird es geköppert, wobei sich die Bogen verkürzen; dann folgt ein Anstrich mit einem austrocknenden Oel (Yegoma-no-abura) auf derselben Seite und ein gründliches Trocknen, was 5—20 Tage in Anspruch nimmt. Hieran schließt sich ein Anstrich mit Stärkekleister, welchem eventuell Farbe beigemengt ist. Nach dem Trocknen wird es mit Lack imprägniert. Zwei Arbeiter setzen sich gegenüber, bestreichen ihre Handflächen mit dem Lack und schlagen ihn im raschen Tempo auf den ausgebreiteten Bogen ein. Darauf findet das Trocknen statt. Nachher wird das Papier noch mit Farbe oder Goldmustern bedruckt. Einige Lederpapiere werden nicht lackiert. — Das zum Tränken des Papieres angewendete Oel wird aus den Samen der Perilla ocymoides (jap. Yegoma) erzeugt; diese Pflanze, deren Samen 35—39% trocknenden farblosen Oeles enthalten, hat man im südlichen Frankreich mit gutem Erfolge zu akklimatisieren versucht. Das Oel wird in Japan an Stelle des Leinöls zum Anstreichen benutzt. Ich habe eine Reihe japanischer Lederpapiere untersucht und gefunden, daß dieselben aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt sind, und daß auch die Art und Weise des Imprägnierens, Klebens und die dazu verwendeten Hilfsstoffe verschieden sind. Ich werde nur einige Sorten solcher Papiere beschreiben, welche von den gewöhnlichen, von J. Rein angegebenen Zusammensetzungen ein wenig abweichen.

1. Braunes lackiertes Lederpapier. Eine Nachahmung von Chagrinleder besteht aus Gampifasern, Hadern und Holzzellstoff; ein anderes ganz ähnliches enthält neben den genannten Fasern noch etwas Holzschliff. In letzterer Zeit kommt schon öfters vor, daß die japanischen Leder- und Oelpapiere neben japanischen Faserrohstoffen auch Holzzellulose und Holzschliff enthalten; es sind aber immer untergeordnete Sorten; die echten besseren japanischen Lederpapiere enthalten aber immer und hauptsächlich von den genannten Bastfasern Kodzu, Mitsumata oder Gampi. — Ich fand in einem anderen Lederpapiere, das als japanisches verkauft wurde, aber ganz sicher nach europäischer Art erzeugt war, Hadern, Holzzellstoff und Wolle, welche ich in echten japanischen Papieren nie gefunden habe; dasselbe war nicht wasserdicht, nur ganz leicht lackiert, mit Leinöl ein wenig imprägniert und mit Harzleim geleimt; dasselbe enthielt 40% Asche und zwar Kaolin und Gips. Es war ganz weich, porös und ließ sich in einzelne Papierschichten leicht teilen. — Ein echtes japanisches Lederpapier, mit bunten Mustern verziert. Faserstoff: Kodzu, Mitsumata, Espartogras, Strohzellulose, Holzzellulose, einige verholzte Fasern. Asche 12,73%: Eisenoxyd, Kalkoxyd, Tonerde, Kieselsäure, Schwefelsäure. In Alkohol und Aether löslicher Teil 2,75%. Das Papier enthielt Schwefel und durch Schwefel vulkanisiertes Oel und war nur mit Stärke und Pflanzenschleim geleimt. 2. Rotes Lederpapier. Nachahmung von Chagrinleder. Faserstoff: Kodzu, Mitsumata, Reisstroh, Zellulose. Das Papier ist auf einer Seite gefärbt und lackiert, auf der andern Rückseite gelb; es ist sehr fest und elastisch; die obere Lackschicht löst sich beim Kochen im Wasser vollständig auf; es ist ein Pflanzenschleim. Das Papier trennt sich leicht in drei Schichten. Es enthält weder Oele noch Harze und ist nur mit einer Stärke, die der Leguminosenstärke sehr ähnlich ist, versehen. Der rote Farbstoff ist ein künstlicher Teerfarbstoff (Ponceau).

Oelpapiere. Die in Japan erzeugten Oelpapiere (jap. Abura[*] Kami) sind entweder transparent, unseren Handpapieren ähnlich; diese werden zu Fensterscheiben, Laternen, Lampions angewendet, oder sind es feste, dicke, undurchsichtige, wasserdichte Oelpapiere, welche zur Herstellung von Hüten, Regenschirmen, Mänteln dienen. Die ersteren kommen meistens von Echigi, Igi, Senka und Schikawa; uns interessieren besonders die letzteren, welche wasserdicht, sehr fest, dabei aber biegsam und elastisch und unseren imprägnierten wasserdichten Stoffen ähnlich sind. Bei der Herstellung dieser Oelpapiere werden auch mehrere Lagen von starken, aus Bastfasern, Strohzellulose und Hadern erzeugten Papieren zusammengeklebt. Die an den Rändern zusammengeklebten Bogen werden durch Rollen und Kneten oder durch eine Kreppvorrichtung geschmeidig und weich gemacht. Zum Aneinanderkleben von Bogen dient ein Kleister aus dem Mehl von Adlerfarrens (Pteris aquilina), die auch bei uns überall wächst. Die Pflanze wird in Japan als Gemüse gegessen und aus dem Stamme wird Stärke gewonnen. Den Kleister aus dieser Stärke versetzt man mit der Schibu, dem adstringierenden Saft der Kakifrüchte. Die Kakifrüchte von Diospyros Lotus enthalten einen milchigen Saft, der viel Gerbsäure enthält, sich an der Luft schnell oxydiert, dabei dunkel färbt und mit einer Haut überzieht.

Das durch diesen Saft behandelte Papier wird fest und wasserbeständig, da der Kakisaft ähnliche Eigenschaften hat wie die Rhussäfte, welche in Japan zum

---

[1] Kami oder Ha[illegible] heißt Papier und Kawa = Leder.

[*] Abura = Oel.

Lackieren dienen; sie trocknen, d. h. verändern sich durch einen chemischen Prozess in eine zähe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse und zwar an feuchter Luft besser als an trockener; dieser Saft hat einen unangenehmen Geruch nach Buttersäure. Nach dem Kleben wird das Papier mit den Händen geglättet und auf einer Seite mit einem Gemisch von Schibu, Kienruß, Gummigutt oder anderen Farben bestrichen, an der Sonne getrocknet, dann noch einmal mit einem Gemisch von Perillaöl und Schibu, wobei aber das Oel früher gekocht sein muß, angestrichen und getrocknet. Die ganze Arbeit dauert ungefähr 14 Tage.

Die Oelpapiere sind meistens mit geschmackvollen Druckmustern verziert. Die dazu angewendeten Farben sind meistens Mineralfarben, Ocker, Umbra, Bolus, Ruß u. a. und halten sehr fest, so daß man das Muster noch nach dem Auskochen in Aetzlauge noch deutlich sieht. Manchmal habe ich auch in dem Muster einen organischen roten Pflanzenfaserstoff gefunden; derselbe hat aber abgefärbt und ist in das Papier hineingedrungen.

In den originalen japanischen Oelpapieren, die ich untersucht habe, habe ich fast immer mit oxydiertes trocknendes Oel, Harze, harzige Produkte und sehr oft auch das japanische Pflanzenwachs, das sich schon im Papier durch seinen charakteristischen Geruch verrät, gefunden.

Die Feststellung der zur Tränkung dienenden verschiedenen Oele ist sehr schwer, da dieselben oxydiert und verändert sind. Manche geölte Papiere sind so stark geölt, daß sie einen fettigen Griff besitzen und die Einlage von Seidenpapier, die man beim Einpacken zwischen zwei Bogen legt, fett ist.

Ich will nur ganz kurz die Zusammensetzung einiger japanischer Oelpapiere angeben. 1. Ein sehr festes, ziemlich hartes Oelpapier bestand aus Kodzu, Mitsumata, Stroh und Holzzellulose und Hadern, es war mit Harz geleimt, enthielt 30% von in Alkohol und Aether löslichen Substanzen und zwar japanisches Wachs, oxydierte Oele und Harz. Die Asche = 14,8% bestand aus Eisenoxyd, Tonerde, Kieselerde, Gips und Bleioxyd. Die zur Imprägnation angewendeten Oele wurden wahrscheinlich mit Bleiglätte gekocht oder hat man ein Bleisikkativ zugesetzt. Das Papier war mit schwarzen und braunen Mustern bedruckt und zwar mit Kienruß und Umbrafarben.

2. Ein sehr weiches, biegsames, dabei außerordentlich festes Oelpapier hatte ähnliche Zusammensetzung was den Faserstoff anbelangt wie das gerade erwähnte Papier, nur war noch Strohstoff und etwas Holzstoff anwesend. In dem benzolischen, ätherischen, alkoholischen Auszuge hat man neben Harzen, japanischem Wachse, auch das chinesische Holzöl (Wood oil) gefunden. Gesamter Extrakt = 47,5%. Asche = 32% (Kaolin, Gips). Ein anderes ähnliches Papier, welches ganz aus demselben Faser-Rohstoff hergestellt wurde, enthielt neben dem japanischen Wachse, Harze auch Leinölfirnis. Um die verschiedenen Imprägnierungssubstanzen zu trennen, hat man immer zuerst das Papier mit Petroleum-Benzin, nachher mit Aether, dann mit Alkohol und endlich mit Wasser ausgekocht und wenn nötig noch mit Aetznatronlauge behandelt. Bei den Oelpapieren lassen sich gewöhnlich die einzelnen Papierschichten auch nach dem Extrahieren nicht abtrennen.

Die japanischen Leder- und Oelpapiere werden jetzt sehr viel entweder direkt oder durch zahlreiche Importeure nach Europa importiert. Die Leder- und Oelpapiere erzeugt besonders die Firma Inouge Denjûvo in Aguwagu ou Inomachi.

Neben dem Lederpapier werden in Japan aus verschiedenen Abfällen auch andere ähnliche feste Papiere und Papiermassen erzeugt. Unserem Papiermaché entspricht das japanische Hari-nuki, aus welchem verschiedene, bei uns bekannte lackierte Schachteln, Taschen, Etuis, Schalen verfertigt werden. Unter dem Namen Yoga-gami kommt eine Imitation von tierischem Pergament vor, die nach einigen Angaben ähnlich wie bei uns durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Papier erzeugt wird. In Japan wurden auch eigentümliche, weiche, biegsame, dabei aber sehr zähe Gewebe erzeugt, die besonders früher zur Anfertigung von Kleidern dienten, jetzt aber durch Baumwollstoffe ersetzt wurden. Diese Gewebe, welche Schifu heißen, bestehen aus seidener Kette und Schuß aus Papier und werden nach der Art der Krachseide gewebt. Das fertige Gewebe wird auf einen Augenblick in eine kochende Lauge aus Holzasche gesteckt. In Japan werden aus einem sehr festen, aus reiner Kodzufaser hergestellten, ungeleimten Papier Bindefasern gesponnen, die wunderbare Festigkeit besitzen.

Die japanischen Leder- und Oelpapiere und andere Kunststoffe werden in Europa schon lange imitiert. Bei den heutigen solchen Erzeugnissen, die Stoffe und Leder imitieren, legt man gewöhnlich mehr Gewicht auf das Aussehen, auf die treue Nachahmung der Oberfläche, was auch sehr gut gelungen ist, als auf die anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Festigkeit, Geschmeidigkeit und Dauerhaftigkeit, welche weit hinter dem Originale stehen.

Man nimmt bei uns zur Herstellung des Papieres ein kurzfaseriges minderwertiges Material, oft verschiedene Abfälle, die sich natürlich nicht so gut verfilzen, und die durch verschiedene chemische und mechanische Behandlungen mehr angegriffen werden, als die nach japanischer Art behandelte Faser. Auch die japanischen Lackanstriche sind biegsam, springen nicht ab, reißen nicht und widerstehen besser als die meistens bei uns angewendeten. Aus den zahlreichen großenteils patentierten Verfahren zur Herstellung von Lederpapieren werde ich nur einige anführen. Nach dem Patentverfahren von Klein wird eine Lederimitation erzeugt, welche das Leder für Brandsohlen, Schuhabsätze, Handtaschen, Reisekoffer ersetzen soll. Der Grundstoff ist eine Pappe aus braunem Holzstoff. Derselbe wird durch einen heißen Bleiglättefirnis unter Zusatz von Sikkativ imprägniert und solange an der Luft getrocknet, bis eine vollständige Trockenheit eingetreten ist, dann wird die Pappe zwischen zwei Eisenwalzen gepreßt und satiniert, nachher gibt man noch einen zweiten Firnisanstrich, zu welchem man Sienna-Erde zusetzt, nach dem Trocknen werden die Platten mit Bimsstein gerieben und geglättet.

Nach einem französischen Patente (Nr. 179 577) von J. B. Grunjon und F. J. Berchet, werden Pappe oder Karton beiderseits mit einem Gemisch von Asphalt, Pech, Teer und Harz bestrichen, bei 100° getrocknet und durch mit Dampf geheizte Walzen gezogen; einige solche Kartenblätter werden zusammengepreßt. Bessere Lederpapiere sind drei- bis viermal mit Kasein, Firnis und Lackfarbe bestrichen, um das Kasein unlöslich zu machen wird es mit Formalin behandelt. Um der Imitation die nötige Geschmeidigkeit, Biegsamkeit zu verleihen, fügt man etwas Glyzerin zu. — Einige Lederpapiere sind in folgender Weise hergestellt: Ein billiges gewöhnliches Zellulosepapier wird zuerst mit Stärkekleister unter Zusatz von Glyzerin, dann mit Leimwasserfarbe und Glyzerin bestrichen, nachher bekommt es noch einen Lackanstrich mit einer Schellacklösung in Borax oder Ammoniak oder einem anderen Lack. Manche Lederimitationen werden mit Zapon oder ähnlichen Zelluloidlacken*)

---

*) Aus Nitro- oder Acet-Zellulose

Digitized by Google

angestrichen. Man findet auch in imprägnierten Pappen und Kartonen oft Wolle, Strohstoff und Holzstoff. Zur Herstellung unserer Oelpapiere und Imitationen der wasserdichten Stoffe werden meistens auch aus Zellulose gewonnenen Papiere (manchmal findet man auch Hadern und Papierabfälle) angewendet. Zur Imprägnierung dienen: Leinöl, Leinölfirnis, Harzlösungen (aus Damara in Terpentinöl oder Schellack und Mastix in Alkohol). Daneben benutzt man zum Imprägnieren auch verschiedene Wachse und Mineralöle. Die Papiere bestehen oft aus mehreren Lagen von dünnen Papieren, die durch die Imprägnierungsstoffe zusammenkleben. Die europäischen Lederpapiere sind sehr oft zu viel beschwert, mit Harzleim geleimt und es sind fast immer Maschinenpapiere. Auch die verschiedenen zur Herstellung nötigen Behandlungen, das Anstreichen, Glätten usw. wurden mechanisch durchgeführt. Wenn man den japanischen Erzeugnissen ebenbürtige dauerhafte Lederpapiere und ähnliche Imitationen, welche nicht nur die äußeren, sondern auch die inneren Ledereigenschaften besitzen, herstellen wollte, müßte man zuerst den dazu nötigen Papierstoff womöglich aus gutem langfaserigem, sich gut verfilzendem Material herstellen. Man sollte es nicht viel und nur mit Stärke beschweren. Die Imitation muß aus mehreren Lagen von durch die nötigen Oele, Fette, Harze gut imprägnierten Papieren zusammengeklebt und gut gepreßt sein, daß sie eine innige Masse bilden, die sich nicht spaltet. Das Trocknen der einzelnen Papierschichten und der fertigen Imitation soll langsam bei niedriger Temperatur erfolgen. Der Lackanstrich muß elastisch, biegsam, wasserdicht und luftbeständig sein. Sehr gute Anstriche zu diesem Zwecke sind die verschiedenen Zelluloselösungen (Acetazellulose, Nitrozellulose und Viskose), die letzte gibt besonders gute Resultate. Die Viskose (Zellulosexanthat) ist auch eine ausgezeichnete Leimung für Papier; sie erhöht bedeutend die Festigkeit des Papieres und hat sich als Zusatz zum Papierstoff sehr bewährt. Wenn es auch gelingt, die japanischen Papiere nachzuahmen, wird der Gestehungspreis immer höher als in Japan sein, wo man sehr geschickte, in dieser Fabrikation geschulte, und dabei sehr billige Arbeiter zur Verfügung hat.

Wie bekannt bildet die Papierindustrie eine der wichtigsten Hausindustrien in Japan; bei der Herstellung von Handpapieren nimmt die ganze Familie teil. Was die ausführliche Beschreibung der mikroskopischen Unterschiede der verschiedenen in japanischen Papieren vorkommenden Bestandteile anbetrifft, kann ich nur andeuten, daß man zu diesem Zwecke mit Vorteil die üblichen Reagentien wie Zinkchlorid-Jodlösung und Jodkalium-Jodlösung, durch welche sich die Faser von Kodzu, Mitsumata und Gampi charakteristisch färben, so daß man sie leicht von den gewöhnlich im Papier vorkommenden Fasern unterscheidet, obwohl sie manchmal sehr ähnlichen Charakter haben.*) Nach der Zusammensetzung der japanischen Papiere neuester Fabrikation sieht man, daß man dort jetzt bei der Herstellung auch europäische Rohstoffe, nicht nur als Papierstoff, aber teilweise auch zur Imprägnation und daß die Art der Arbeit sich auch ändert.

Ich füge hier noch mikroskopische Abbildungen von drei verschiedenen Figuren bei: Figur I: Japanisches Lederpapier, G = Gampifaser, Z = Holzzellulose, K = Kodzu, S = Strohzellulose; Figur II: Japanisches Oelpapier, K = Kodzu, M = Mitsumata, H = Holzstoff, Z = Holzzellulose, S = Strohzellulose; Figur III: Europäische Leder-Imitation, H = Holzstoff, L = Leinen (aus Hadern), S = Strohstoff.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

---

*) Siehe Japan-Papiere, Sonderdruck aus der Papier-Zeitung (bei C. Hofmann, Berlin SW. 11, Dessauerstr. 2.)

Ersatzstoffe für Fischbein.

Nach der Patentliteratur bearbeitet von Ingenieur P. Hoffmann, Berlin-Friedenau.

Zu denjenigen Naturprodukten, für welche wegen ihrer Seltenheit, der Schwierigkeit der Gewinnung und ihres entsprechend hohen Preises der Ersatz durch Kunststoffe besonders in Frage kommt, gehört die hornartige Masse, die am Gaumen gewisser Walarten sitzen, den Barten, die unter dem Namen „Fischbein" bekannt ist und zur Herstellung verschiedener Gebrauchsgegenstände, z. B. Schirmgestelle, Peitschen, Galanterie- und Flechtwaren, Versteifungen für Kleidungsstücke usw. benutzt wird. Vielfach hat man an Stelle von Fischbein Materialien verwendet, die als Ersatzstoffe im engeren Sinne nicht bezeichnet werden können, weil sie weder ihrer Zusammensetzung nach, noch wegen ihren Eigenschaften dem natürlichen Fischbein ähnlich sind. Trotzdem erfüllen sie nicht selten ihren Zweck, besonders wenn es vor allem darauf ankommt, die Gestehungskosten des betreffenden Gegenstandes zu verringern.

So ordnet man an Stelle der Fischbeinstangen beispielsweise bei Korsetten Stahlbänder oder Drähte, eventuell mit Gewebe, Zelluloid oder Kautschuk überzogen, verschiedene Konstruktionen von Schrauben-

Google

federn, Stäbe aus Zelluloid, Hartkautschuk, Vulkanfiber, Streifen von Pergament, durch Gelatine oder ähnlichen Stoff verbundene Papierlagen usw.

Schon mehr als Ersatzstoffe anzusprechen sind die aus Horn oder hornartiger Substanz hergestellten Stäbe. Horn wird hierzu in kaltem Wasser aufgeweicht, in Streifen geschnitten und geschabt und geglättet, eventuell noch eingefettet und lackiert (britische Patentschriften 1159 v. J. 1817 und 4578 v. J. 1884). Nach den Angaben von Birch (britische Patentschriften 1879 und 3503 v. J. 1872) wird das zerschnittene Horn in kochendem Salpeteraufguß, dem Pottasche zugefügt sein kann, erweicht und dann in Pressen gepreßt oder mittels geheizter Walzen zu Platten eingewalzt. Minkelthwaite (britische Patentschrift 7467 v. J. 1884) verschneidet erhitztes Horn mittels einer Maschine in Platten und preßt diese in heißen Formen, wobei die Stücke gänzlich oder nahezu in schmale Streifen geteilt werden.

Aus Sehnen, Bändern, Hornröhren usw. von Großvieh stellt Hankemeller eine fischbeinartige Substanz her (D. R. P. 90312, vgl. auch britische Patentschriften 10193 v. J. 1895 und 1014 v. J. 1896 sowie amerikanische Patentschrift 616465), indem er die frischen oder gesalzenen (aber nicht getrockneten) Teile mit einer Lösung von Chromsalzen, am besten Chromalaun, tränkt, der zweckmäßig Kochsalz zugesetzt ist. Nach oberflächlichem Trocknen werden die Stoffe auf die gewünschte Dicke gepreßt und in Streifen geschnitten. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte derselbe (D. R. P. 91825 und britische Patentschriften 13240 v. J. 1896 und 10599 v. J. 1898) bei Verwendung von Knochen als Ausgangsmaterial. Diese wurden entleimt, mit Salzsäure behandelt und wie die vorher genannten Stoffe mit Chromsalzen getränkt, getrocknet und gepreßt.

Das aus dem Kamm größerer Tiere gewonnene sogenannte Haarwachs wird nach Dantech (D. R. P. 78053) zunächst in Wasser aufgeweicht und darauf durch Kochen der Leim ausgetrieben. Die etwas getrocknete Masse wird sodann in Platten zerschnitten und glatt gepreßt, schließlich mit Vaseline erweicht, nochmals unter Druck getrocknet und in Stäbchen zerschnitten, die poliert oder lackiert werden.

Pirazzi & Comp. (D. R. P. 70551) verarbeiten Tierdärme, besonders von Schafen und Ziegen. Diese werden mehrere Tage in alkalischen Laugen gründlich gereinigt, mit schwefliger Säure gebleicht, mit einem dünnflüssigen Leim behandelt, dann aufgespannt, mit Gerbsäure wasserdicht gemacht, in Formen gepreßt, scharf getrocknet und mit einem biegsamen Lack überzogen. Zur Erreichung der erforderlichen Dicke werden mehrere Därme vor dem Aufspannen übereinander gestreift.

Tierhäute sind verschiedentlich als geeignetes Material für den in Frage kommenden Zweck vorgeschlagen worden. So werden nach Munk (D. R. P. 70903 und britische Patentschrift 11501 v. J. 1890) Häute in Wasser eingeweicht, mit Kalk und Schwefelnatrium behandelt und enthaart und dann etwa 12 Stunden lang in einer schwachen Lösung von Kaliumbichromat gelegt. Hierauf werden die Häute auf Rahmen gespannt und erst allmählich, sodann unter Erhitzung bis auf 60° C getrocknet und sehr stark gepreßt. Der fertige Stoff wird beliebig gefärbt oder lackiert.

Day und Matthews (britische Patentschrift 10151 v. J. 1894) setzen enthaarte Häute der Wirkung verdünnter Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure aus, bis die fettigen Bestandteile aufgelöst und die Häute demgemäß dünner geworden sind. Sind sie nach dem Waschen noch nicht plastisch genug, dann wird ein Bad von Chlorammonium angewendet und nochmals gewaschen. Hierauf wird durch Pressen in Formen die gewünschte Gestalt erreicht.

O'Donnell (britische Patentschrift 13596 v. J. 1894) behandelt die Häute nach dem Enthaaren ebenfalls mit Kaliumbichromat, streckt und trocknet sie und läßt sie solange in einer Lösung von Schwefelnatrium oder -kalzium liegen, bis sie olivengrün sind. Hierauf werden sie endgültig getrocknet und in Streifen geschnitten.

Nach den Angaben von Hartmann (britische Patentschrift 14097 v. J. 1894) werden ungegerbte Häute nach der Reinigung der Wirkung von Naßdampf ausgesetzt, um die tierische Faser in Leim zu verwandeln. Die erhaltene Masse wird bis zur Sättigung mit Terpentin getränkt, getrocknet, lackiert oder poliert.

Zu einer hornartigen Substanz gelangt Jetter (britische Patentschrift 4902 v. J. 1903) durch Behandlung enthaarter Häute mit Gelatine, Leim, Eiweiß, Kasein und einer Kollodiumlösung mit Eisessig. Hierauf wird getrocknet und mit Chloraluminium oder einem anderen Gerbmittel gegerbt.

Tierische Abfälle, besonders die nicht fettigen, wie Sehnen und Muskelgewebe, macht Polatsik nutzbar (amerikanische Patentschrift 820315). Die Stoffe werden in eine 5prozentige Lösung von essigsaurem Kalk gebracht, in der sie 48 Stunden verbleiben. Dann gelangen sie ebenso lange in ein Bad von 80 Teilen Wasser und 2 Teilen Strontiumchlorid, dem nach der Auflösung 1 Teil Eisenvitriol zugesetzt ist. Hierauf wird das Material aufgespannt und unter starker Pressung in einer hydraulischen Presse getrocknet. Durch Zusatz von Anilinfarben zum Strontiumbad läßt sich eine beliebige Färbung erreichen.

Morin (französische Patentschrift 305680) stellt aus Fischbeinabfällen durch Kochen in verdünnter Schwefelsäure eine fast pastöse Masse her, der Guttaperchalösung oder ein Gemisch von Kautschuk (1/3) und Guttapercha (2/3) zugefügt wird. Das Erhaltene wird in leicht geheizter Presse sehr stark gepreßt. Ungenügend gleichmäßige Teile werden in kochendem Wasser erweicht und kalt gepreßt.

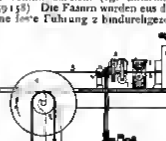
Fischschuppen werden nach einem Vorschlage von Cole (D. R. P. 73447) zu langen Streifen zusammengeheftet oder geklebt und entweder in einer ausreichend starken Lage für sich, oder mit Umhüllung aus Stoff an Stelle von Fischbein benutzt.

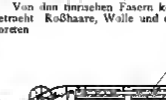
Thiele (schwedische Patentschrift 10436) vermengt 1 Teil Kollodiumwolle, die in Kampfer aufgelöst wurde, mit 3 Teilen feingemahlenen Steinnußspänen und formt die Masse, der Farben zugesetzt werden können, in Formen.

Ebenfalls vegetabilische Stoffe benutzt Lanman (britische Patentschrift 6988 v. J. 1894). Gereinigter, von Sand sorgfältig befreiter Seetang wird zuerst mit Schwefel- oder Salzsäure behandelt und dann gewaschen. Durch Erhitzen der Fasermasse mit Alkali erhält man eine Gallerte, die eventuell gebleicht wird und nach Hinzufügung von trocknendem Öl oder Kautschuklösung in Formen gepreßt werden kann.

Der von allen Fischbeinersatzstoffen bekannteste, das sogenannte Wallonin, wird aus Rohr hergestellt. Nach Nutter (britische Patentschrift 2429 v. J. 1885) wird Rohr in Streifen geschnitten, mit einer Lösung von Blauholz, Vitriol usw. gefärbt, dann mit Leinöl-Firnis oder einer Lösung von Eiweiß, das nachher koaguliert wird, unter Druck imprägniert. Brenner (britische Patentschrift 6361 v. J. 1884) sättigt Rohrstreifen mit einer Mischung von Leim und Kreide oder Kienruß und poliert die erhärteten Stäbchen.

Bei dem Verfahren von Lunzendorfer (amerikanische Patentschrift 903978) werden Streifen von Rohr





Bambus oder dergleichen mit Alkali, besonders kaustischer Soda, behandelt, um die zwischen den Fasern befindlichen Stoffe zu entfernen, hierauf gewaschen, mit einem Klebstoff getränkt und gepreßt.

Das Ausgangsmaterial bei den folgenden Verfahren bilden Fasern verschiedener Herkunft, die zunächst vorbehandelt, eventuell überhaupt erst hergestellt, dann zu Bündeln vereinigt und in die gewünschte Form gebracht werden. Hiermit hat man das natürliche Fischbein auch bezüglich seiner Struktur zu imitieren versucht, denn dies weist bekanntlich eine große Anzahl im wesentlichen parallel laufender Fasern auf, wodurch sich seine hervorragende Spaltbarkeit ergibt.

Auerbach (D. R. P. 15265 und britische Patentschrift 2943 v. J. 1880) benutzt vegetabilische Fasern, z. B. Piassava, Alphagras, Kokosfasern usw. Diese werden durch Natriumsilikat allein oder mit Schwerspat, Feldspat oder Kreide gemischt miteinander verklebt. Die erhaltenen Platten werden in Streifen geschnitten und mit Zelluloid oder einer anderen wasserdichten Masse überzogen. Als Bindemittel können auch Gummi, Fischleim, Schellack, Harzmassen usw. Anwendung finden. In der Patentschrift 18042 wird die Anordnung von Metallverstärkungen und Drahteinlagen vorgeschlagen. Mit Stärke vereinigen **Warner** und **Tallmann** (amerikanische Patentschrift 234757) Piassavafasern, die zusammengebunden wurden und formen die Bündel durch heiße Pressen mittels Preßwalzen.

Fig. 1.

Houee (amerikanische Patentschrift 242537) verwendet Marineleim oder Japanlack. Lange Fasern der genannten Art werden nach **Morgen Brown** (britische Patentschrift 18 v. J. 1882) in einem Gefäß parallel nebeneinander angeordnet und mit heißer Gelatinelösung getränkt. Die teilweise getrockneten Fasern werden dann gekämmt oder gebürstet, so daß nicht mehr als zwei oder drei Fasern übereinanderliegen und mit Chromsäure behandelt. Nachdem sie im Dunkeln etwas getrocknet sind, werden sie mit Gelatine zu größeren Platten verbunden und in der Sonne mehrere Tage völlig getrocknet.

Um die klebrigen Bestandteile von Piassava oder Bastfasern zu entfernen, kocht **Weber** (amerikanische Patentschrift 714541) die Fasern längere Zeit. Die Vereinigung der Faserbündeln erfolgt ebenfalls durch Stärke. Ein sehr zweckmäßiges Bindemittel ist weiterhin Kautschuk. Die Fasern, z. B. Flachs und Hanf, werden mit der erforderlichen Menge geschwefelter Kautschuklösung versetzt (D. R. P. 177064), bei mäßiger Temperatur getrocknet, zu Platten gewalzt und in Formen vulkanisiert (vgl. amerikanische Patentschrift 259128).

Um einen guten Zusammenhang der Fasern zu erreichen, selbst wenn das Bindemittel noch nicht erhärtet ist, werden die Faserbündel meist mit Faden umwickelt. Hierzu dient eine Maschine, wie Fig. 1 im Schnitt darstellt (vgl. amerikanische Patentschrift 259158). Die Fasern werden aus dem Behälter 1 durch eine feste Führung 2 hindurchgezogen, deren Bohrung dem Querschnitt des herzustellenden Streifens entspricht. Um diese Führung drehen sich zwei Spulenträger 3 in entgegengesetztem Sinne, während sich von den Spulen 5 über Fadenführer 6 geleitete Fäden 7 abwickeln, welche die Fasern 8 umwinden. Durch Kaliberwalzen 9, welche gleichzeitig zum Vorwärtsbewegen der Fasern dienen können, erhält der Streifen seine endgültige Gestalt. Mitunter werden auch die Fasern gezwirnt (vgl. französische Patentschrift 313166), was indessen nicht so vorteilhaft erscheint wie die parallele Faseranordnung. Die erforderliche Breite der Faserstreifen wird durch Nebeneinanderordnung mehrerer Faserbündel, die miteinander vereinigt werden, erhalten. Die Fig. 2 zeigt eine von **Warner** (amerikanische Patentschrift 500636 und britische Patentschrift 8086 v. J. 1889) für diesen Zweck konstruierte Maschine. Auf mehreren Trommeln 1, die nebeneinander gelagert und unabhängig voneinander drehbar sind, befinden sich die in der üblichen Weise vorbereiteten Faserschnüre. Jede Trommel kann für sich mittels einer Bremse 2 derart gebremst werden, daß die Fasern gleichmäßig gespannt werden. Die Schnüre 3 legen sich in einem Kamm 4 in der gewünschten Weise nebeneinander und werden mittels der Umwickelvorrichtung 5, die etwa gemäß Fig. 1 eingerichtet ist, mit Faden umwickelt. Nunmehr tritt das Materialband zwischen Walzen 6 hindurch, welche Klebstoff aus den Behältern 7 auftragen, wird in der Presse 8 mit geheizten Platten 9 gepreßt und auf die Trommel 10 in fertigem Zustande aufgewickelt.

Fig. 2.

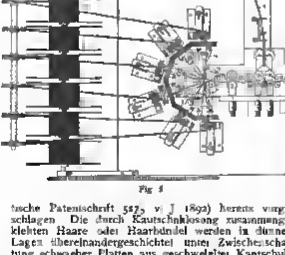
In ähnlicher Weise verarbeitet **Hensel** (österreichische Patentschrift 1238) das unter dem Namen Koralin bekannte Seil oder Geflecht aus Agavefasern.

Von den tierischen Fasern kommen vor allem in Betracht Roßhaare, Wolle und andere Haare sowie Borsten.

Fig. 3.

Bei dem Verfahren von **Deme** und **Prudhon** (D. R. P. 69306, amerikanische Patentschrift 501222, britische Patentschrift 12596 v. J. 1892 und schweizerische Patentschrift 6298) werden gewaschene und entfettete Roßhaare in einem Bade von Ätzkali oder

Digitized by Google



Natron mit Kalkmilch erweicht, dann gut ausgewaschen und mit verdünnter Essigsäure behandelt. Nach leichtem Trocknen werden sie in beliebigen Lagen, zweckmäßig parallel zueinander angeordnet, stark gepreßt und erhitzt (der Preßdruck beträgt 200—250 Atmosphären) und unter Druck abgekühlt. An Stelle des erwähnten Bades werden Lösungen von Ätzkali oder Ätznatron allein empfohlen (britische Patentschrift 6221 v. J. 1894).

Fig. 4.

Haslam (britische Patentschrift 21587 v. J. 1891) überzieht entfettete Haare mit einem Klebemittel wie Zelluloidlösung, ordnet Lagen derartig vorbereiteter Haare abwechselnd mit dünnen Zelluloidschichten in Formen an und preßt das Ganze. Nachdem das Material unter Druck getrocknet und erhärtet ist, soll es sich wie Fischbein spalten lassen. Ebenfalls Zelluloid wenden Bains und Goodell an (britische Patentschrift 13962 v. J. 1902 und französische Patentschrift 322855) und tragen die Zelluloidlösung mittels einer steifen Bürste auf die Haare auf. Das Formen und Einhüllen der Haarschichten in ein Zelluloidblatt erfolgt in der soeben beschriebenen Weise.

Der Ersatz von Zelluloid durch Kautschuk liegt auf der Hand; demgemäß wird er von Haslam (britische Patentschrift 5873 v. J. 1892) bereits vorgeschlagen. Die durch Kautschuklösung zusammengeklebten Haare oder Haarbündel werden in dünnen Lagen übereinandergeschichtet unter Zwischenschaltung schwacher Platten aus geschwefelter Kautschukmasse, in Formen gepreßt und vulkanisiert. Ehninger je und Panke (französische Patentschrift 363766) stellen zunächst ein Roßhaargewebe her, das nur an den Rändern Kettenfäden besitzt, sonst aber lediglich Schußfäden aufweist. Dieses Gewebe wird mit Kollodium, Kasein oder ähnlichem Stoff überzogen und während des Trocknens in Richtung der Schußfäden gespannt. Zur Erreichung der nötigen Materialstärke werden mehrere Lagen übereinander gelegt. Bei diesem Verfahren wird zweckmäßig die in Fig. 3 dargestellte Maschine benutzt. Das Gewebe wird von der Rolle 1 in Richtung der Kettenfäden durch einen Trog 2 geführt, in dem die Imprägnierflüssigkeit sich befindet. Dann wird der Stoff von zwei endlosen Ketten erfaßt, deren Spitzen hinter die an den Rändern der Stoffbahn befindlichen Kettenfäden greifen. Die Kettenführungen 3 können durch Schrauben voneinander entfernt werden, so daß der Stoff in Richtung der Schußfäden gespannt wird. Zwischen den endlosen Ketten sind Heizröhren 4 vorgesehen, die ein schnelles Trocknen der Imprägnierung bewirken, was durch die durch die Arme 5 hervorgerufene Luftbewegung wirksam unterstützt wird. Infolgedessen gelangt der Stoff trocken zu den Glattwalzen 6, 7, 8, 9, wird durch eine Längsschneidevorrichtung in Streifen zerschnitten und auf die Rolle 10 aufgewickelt.

Fig. 3

54
53
78
77
76
75
74
73
56
35
58
62
68
39
61
60
62a
37
39a
38

Fig. 6

Als ein recht geeignetes Material für den vorliegenden Zweck haben sich die Fasern erwiesen, welche aus Federkielen hergestellt werden können. Ordnet man diese Fasern in Bündeln nebeneinander, verbindet sie durch eine Umwicklung oder Umflechtung von Fäden, auch durch einen Klebstoff, so erhält man einen brauchbaren Fischbeinersatzstoff (D. R. P. 27660, britische Patentschrift 4215 v. J. 1896 und amerikanische Patentschrift 559827, sowie amerikanische Patentschriften 781249 und 788444 und französische Patentschrift 366948). Fig. 4 zeigt das Wesentliche einer Vorrichtung für diesen Zweck. In einem Heißwasserbade 1 befindet sich der Klebstoffbehälter 2, durch den die Faserschnur 3 hindurchgezogen wird. Zwischen Walzen 4 wird der überschüssige Klebstoff entfernt und die Schnur in einen entsprechend geheizten Trockenraum 5 geleitet, in dem sie über Führungswalzen hin und her geführt wird. Dann gelangt sie zwischen geheizte Kaliberwalzen 6, die der Schnur den üblichen sechseckigen Querschnitt geben und glatte Oberflächen.

33
33a
34
34a
59
60
61
62

Fig. 7

59b
62a
63
72
70
71
68

Fig. 8.

Zur Herstellung der Fasern werden besondere Maschinen benutzt (vgl. schweizerische Patentschriften 36160 und 38794 und amerikanische Patentschriften 811263, 853152, 900048, 903248, 982323 und 982324). Da diese nur in konstruktiver Hinsicht voneinander

abweichen, genügt die Erläuterung einer einzigen von ihnen. Von einer solchen, und zwar einer Doppelmaschine, zeigt Fig. 5 eine Hälfte. Die übereinander aufgestapelten Federkiele 1 werden durch eine Fördervorrichtung 2 einzeln einer Spaltvorrichtung 3 zugeführt, deren Spaltmesser 4 den Kiel der Länge nach teilt. Während die eine Kielhälfte zwischen den Walzen 5 und 6 zu der nicht dargestellten Maschinenseite gelangt, die ein Spiegelbild der gezeichneten Seite ist, tritt die andere Kielhälfte zwischen den Walzen 7 und 8 hindurch zu einer Frässcheibe 9, die das Mark im Innern des Kiels entfernt. Walzen 10 und 11 befördern das gesäuberte Stück zu den Messern 12 und 13, zwischen denen eine Zerteilung in eine große Anzahl feiner Fasern erfolgt. Diese werden in Bündel geordnet, im vorliegenden Falle 6, und den Umwickelvorrichtungen 14 zugeführt, welche Fäden 15 um die Fasern winden. Die so erhaltenen Schnüre werden auf Trommeln 16 aufgewickelt. Die Zerfaservorrichtung selbst besteht aus mehreren auf parallelen Wellen 53, 54 Fig. 6 (D. R. P. 222 283), sitzenden Schneidscheiben 58, 61, die in schnelle Umdrehung versetzt werden. Zwischen den Schneidscheiben sind feststehende Scheiben 59 und 62 angeordnet, welche mit annähernd tangential gerichteten, in verschiedenen Winkeln zueinander verlaufenden Abführkanten versehen sind, die das Fasermaterial nach verschiedenen Richtungen ablenken (Fig. 7). Mehrere der Scheiben 59, 62 sind durch Brücken 63 (Fig. 8) miteinander verbunden, durch welche mittels eingeschnittener Kanäle die Fasern in gleichmäßige Bündel geteilt den Spulvorrichtungen in verschiedenen Richtungen zugeführt werden.

Erwähnt sei schließlich noch das Verfahren von Warren (amerikanische Patentschrift 770 484), wonach Federkiele unter Erhitzung erweicht werden, bis sie nahezu plastisch sind, worauf die Masse in Formen stark gepreßt und unter Druck abgekühlt wird.

Die Patentanmeldungen, Patenterteilungen im Jahre 1910 und die bisher noch in Kraft gebliebenen Patente der Patentklasse 39, sowie die Gebrauchsmuster.

Bearbeitet von Dr. Oskar Kausch in Berlin.

In der Patentklasse 39 werden die Erfindungen geprüft, die sich auf Horn, Elfenbein und andere Schnitzstoffe (außer Holz), Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen beziehen. Wie die amtliche vergleichende Statistik des Kaiserlichen Patentamtes für das Jahr 1910[1] erkennen läßt, sind von 1877—1910 in dieser Klasse 3031 Anmeldungen zu bearbeiten gewesen und haben 1040 dieser Anmeldungen zur Patenterteilung geführt. Innerhalb der genannten Zeit sind von den (1040) Patenten 811 gelöscht worden, sodaß am Schluß des Jahres 1910 noch 229 Patente in Kraft geblieben sind. Das Verhältnis der Patenterteilungen zu den Patentanmeldungen innerhalb der letzten 5 Jahre ist das folgende:

	1906	1907	1908	1909	1910
Anzahl der Patenterteilungen	69	60	71	50	63
Anzahl der Patentanmeldungen	203	195	151	193	258

Wie diese Zahlen ergeben, hat das Jahr 1910 eine wesentliche Steigerung der Patentanmeldungen in der in Frage stehenden Klasse erfahren. Das prozentuale Verhältnis der Erteilungen zu den Anmeldungen der letzten fünf Jahre ist danach das folgende:

1906	1907	1908	1909	1910
33,99%	30,77%	47,01%	25,91%	24,41%

Die Anzahl der Hauptpatente in Kl. 39 aus den Jahren 1877—1896, für die die 15. Jahresgebühr bis zum Ablauf des Jahres 1910 fällig geworden und bezahlt ist, beträgt 6.

Von Beschwerden sind in Kl. 39 eingegangen:

1906	1907	1908	1909	1910
16	98	43	25	60

Die Anzahl der erhobenen Einsprüche und der infolge Einspruchs beschlossenen Versagungen des nachgesuchten Patentes und Beschränkungen des Patentanspruches stellt sich folgendermaßen in Kl. 39b:

Anzahl der Einsprüche	Anzahl der Anmeldungen, geg. die Einspruch erhoben wurde	Versagungen des Patentes auf den Einspruch hin	Beschränkung d. Patentanspruchs auf Grund des Einspruchs
50	30	0	1

Gebrauchsmuster wurden angemeldet und erteilt in Kl. 39b:

	1906	1907	1908	1909	1910	1891—1910
Eingetragen	10	14	20	21	10	—
Angemeldet	24	31	32	61	35	690

Die zur Zeit noch in Kraft gebliebenen Patente.

1) der Klasse 39a.

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
110 181 2. 8. 1898	Conrad Kopp in Augsburg	Vorrichtung z. Geradrichten und Plätten v. Fischbein.
110 273 8. 6. 1898	Ziegler & Wiegand in Leipzig-Plagwitz	Verfahren zur Herstellung nahtloser Gummiwaren.
110 933 15. 1. 1899	Henry James Doughty in Providence (Rhode Island V. St. A.)	Maschine zur Herstellung v. Kautschukschläuchen aus Kautschukplatten.
111 194 9. 4. 1899	Henry James Doughty in Manchester	Vorr. z. Verbinden v. Kautschuk u. dgl. bei d. Herst. von Schläuchen u. dgl.
112 110 Zus. zu 110 273 7. 10. 1899	Ziegler & Wiegand in Leipzig-Plagwitz	Verf. z. Herstell. vulkanisierter Gummiwaren.
124 862 7. 6. 1900	Dr. F. Hennens in Linden-Hannover	Verf. z. Herst. v. Zelluloidhohlkörpern, deren einzelne Teile durch stumpfes Zusammenschweißen in d. Fugen verbunden sind.
129 114 27. 1. 1901	Henry James Doughty in Manchester	Form zum Vulkanisieren hohler Gummikugeln.
135 903 5. 3. 1902	Henry James Doughty in Providence (V. St. A.)	Verf. zur Herstellung von Gummischuhen.
136 153 1. 8. 1900	Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Neckarau-Mannheim	Verf. z. Herst. v. Kämmen zur Haarpflege aus Zelluloid.
138 006 9. 1. 1900	Offenbacher Celluloid- und Kautschukwaren-Fabrik Kohl und Wengenroth Offenbach a. M.	Verf. z. Herst. v. Zelluloidlinsen.
138 471 Zus. zu 138 006 5. 7. 1900	„ „	„ „
138 572 Zus. zu 138 006 5. 7. 1900	„ „	„ „
139 647 Zus. zu 138 006 11. 2. 1901	„ „	Verf. z. Herst. v. Doppelknöpfen.

---

[1] Vergl. Blatt für „Patent-, Muster- und Zeichenwesen“ XVII. Jahrg. 1911, Heft Nr. 3.

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
142923 13. 6. 1901	Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Neckarau-Mannheim	Verf. z. Herst. v. Kämmen aus Zelluloid.
144184 16. 8. 1902	Eduard Frankenberg in Hannover	Kaltvulkanisiermaschine.
146 2[illegible] 26. 4. 1902	Gesellschaft der Russisch-Französ. Gummi-, Guttapercha- und Telegraphen-Werke i. F. „Prowodnik"	Verf. und Vorr. zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk.
146431 16. 12. 1902	Ernst Simon in Wien	Verf. u. Vorr. z. [illegible] [illegible] gewölbter Gegenstände a. Zelluloid u. dgl.
150296 2. 7. 1903	Emile Dor-Delattre in Dusel (Holl.)	Verf. u. Vorr. z. Pressen von Hohlkörpern aus plast. Masse
157239 12. 1. 1900	The Aberdeen Comb Works Company Limited in Aberdeen (Schottl.)	Kammschneidemaschine.
157656 23. 1. 1903	Hermann Penther in Limmer bei Hannover	Vorr. z. Befreien v. vulkanisiertem Gummi von den mit ihm verbundenen Stoff- od. Metalleinlagen bezw. Ueberzügen u. dgl.
161099 25. 12. 1903	Karl Oertel in Berlin	Verf. zum Kreuzen der Schenkel von Knopfösen gelegentlich deren Befestigung im Knopf
165903 22. 11. 1902	Vereinigte Gummi- und Celluloid-Fabrik in Neckarau Mannheim	Verf. z. Herst. v. Kämmen zur Haarpflege aus Zelluloid.
167720 9. 12. 1903	Amédée Etienne Vincent in Noisy-le-Sec, Seine	Masch. zur mechanischen Herst. von Laufmänteln für Preßluftradreifen.
169611 22. 2. 1905	Ottmar Merten in Straßburg (E.)	Verf. z. Herst. schalenartiger Körper mit unterschnittenem Rande aus Zelluloid oder ähnlichem im warmen Zustande nachgiebigem, im kalten Zustande hart. Material.
170118 19. 2. 1903	Dr. Heinr. Traun & Söhne vorm. Harburger-Gummi-Kamm-Co. in Hamburg	Verf. z. Herst. v. Hohlkämmen oder anderen Hohlkörpern aus Kautschuk.
171001 4. 1. 1903	Union Spezial-Maschinen-Fabrik G. m. b. H. in Stuttgart	Schaltvorrichtung mit Auswerfvorrichtung für Knopfbohrmaschinen
171436 9. 7. 1903	Henry James Doughty in Providence (V. St. A.)	Verf. zum Formen, Vulkanisieren und Vollenden von Gummischuhen
171437 9. 7. 1903	„ „	Formleisten z. Herst. von Gummischuhen oder Stiefeln
171662 19. 2. 1905	Harvey Frost & Company Limited in London	Vorr. z. Vulkanisieren ausgebesserter Stellen der Laufmäntel von Kautschukradreifen u. dgl.
173622 6. 12. 1903	Offenbacher Zelluloid- und Kautschukwaren-Fabrik Kuhl & Wengenroth in Offenbach a. M.	Verf. u. Vorr. z. Herst. von Zelluloidgegenständen.
173656 16. 5. 1903	Nicholas Barry jr. und Patrick Joseph Barry in Muscatine (V. St. A.)	Maschine zur Herstellung von Knöpfen.
176693 5. 2. 1904	Hermann Penther in Limmer bei Hannover	Verf. u. Vorr. um Gummi von den mit ihm verbundenen Stoffasern zu trennen.
176460 6. 2. 1904	A. Kolbe & Co. in Chemnitz, S.-A.	Schloßscheibe für Knopffräsmaschinen
177527 29. 7. 1903	„ „	Selbsttätige Knopfzuführungsvorrichtung.
179242 25. 12. 1903	Karl Oertel in Berlin	Vorr. z. Biegen v. Drahtösen und Einsetzen in den Knopfkörper u. dgl.
179456 7. 3. 1904	A. S. Bowley in Putney (Engl.) und T. W. Hammer in Uckfield (Engl.)	Verf. z. Herst. kalt vulkanisierter Gegenstände aus Kautschuk.
180656 27. 8. 1905	Zieger & Wiegand in Leipzig-Volkmarsdorf	Verf. z. Herst. v. Kautschukwaren aus Lösungen.
185036 16. 6. 1906	James Paul Crane in Chicago	Metallisch elastischer Stoff, bestehend aus der innigen Vereinigung v. Kautschuk und feinen Metallspänen.
185840 14. 6. 1905	Königl. Bernsteinwerke in Königsberg	Verf. z. Herst. von Zigarren-, Zigaretten- oder Ansatzspitzen aus Ambroid oder dgl.
187656 14. 3. 1903	Frederic Clarke Hood in Boston, V. St. A.	Waschwalzwerk für Kautschuk und andere plastische Massen.
187606 2. 2. 1906	Jeanne Marie Torgue in Lyon	Masch. z. Herst. von Kämmen aus Zelluloid.
188644 3. 11. 1903	Wilhelmine Marie Meyer geb. Jacoby und deren minderjährige Kinder Hermine Marie Berta Meyer und Erich Ludwig Martin Meyer in Hannover-Linden	Schlauch- und Kabelpresse für Kautschuk und ähnliche knetbare Masse.
189970 3. 6. 1906	Köhrig & Dick in Wald bei Solingen	Verf. z. Herst. von Zelluloidschalen f. Taschenmesser m. verdeckt. Rückenfeder
190256 16. 8. 1905	Bernhard Roux in Paris	Vorr. z. Herst. v. Schläuchen oder vollen Stangen aus zerkleinerten Abfällen v. vulkanisiert. Kautschuk.
193132 7. 2. 1907	Harvey Frost & Co. Limited in London	Vorr. z. Verbindung von Kautschuk-Schläuchen über einem eingeschobenen Dorn.
194903 14. 11. 1903	Fritz Kempter in Stuttgart	Vorr. z. Waschen v. Kautschuk, Guttapercha und ähnlichen Stoffen
195253 6. 3. 1907	Julius H. Strauss in New-York	Verf. u. Vorr. zur Herst. von Korkplatten.
195826 21. 3. 1905	William R. [illegible] in Williamsport, Penns. und J. B. Rosenthal in Baltimore Maryland	Verf. z. Herst. von Gebrauchsgegenständen aus Hartgummi
195627 6. 12. 1903	Revere Rubber Company in Boston, V. St. A.	Form zum Vulkanisieren v. langen Kautschukgegenständen z. B. Schläuchen.
196130 Zus. z. 194903 11. 8. 1907	Fritz Kempter in Stuttgart	Vorr. zum Waschen von Kautschuk, Guttapercha und dergl.
196913 14. 6. 1906	Phil. Penin Gummi-Waren-Fabrik, Aktien-Gesellschaft in Leipzig-Plagwitz	Verf. u. Vorr. z. Herst. von Kautschuksaugern und ähnlichen an einem Ende geschlossenen, schlauchartigen Kautschukgegenständen
197103 7. 9. 1905	Johann Nicolaus Ludwig in Mainz	Verf. z. Herst. von Gegenständen aus reiner Nitrozellulose.
197428 30. 11. 1905	Maschinenfabrik Bremer Inhaber Hugo Bremer in Neheim-Ruhr	Verf. zum Ausstoßen gelochter Werkstücke aus zähem Material, z. B. Knöpfe aus Pappe, aus den Preß- oder Prägegesenken.
198161 26. 1. 1903	Eduard Moch in Pforzheim	Kammschneidemaschine
198166 21. 11. 1906	Wilhelm Grummel in Behrenbostel b. Hannover	Vorr. z. Trennen von vulkanisiertem Kautschuk von den mit ihm verbundenen Stoffasern.
198812 20. 1. 1907	Ernst Bobe in Dresden-Plauen	Vorr. z. Herst. eines Ueberzuges, insbes. aus Kautschuk oder leimartiger Masse auf Drähten.
198881 12. 1. 1907	Aktien-Gesellschaft Nederlandsche Gutta-Percha-Maatschappij in Haag (Holl.)	Vorr. z. Vulkanisieren von Gegenständen aus Guttapercha, Kautschuk und ähnlichen Massen in beliebigen Längen

Digitized by Google

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
199 698 19. 3. 1907	Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik in Mannheim-Neckarau	Verf. z. Ausbesserung dünnwandig. u. ausgeblasener Stellen aus geblasenen Zelluloidhohlkörpern
[illegible] 10. 12. 1906	Gesellschaft für Patentverwertung m. b. H. in Gotha	Verf. z. Herst. v. Gummistoff.
202 283 10. 2. 1906	William Webster in London, Canada	Verf. z. Spalten von Federkielen zwecks Herst. von künstlichem Fischbein
202 592 26. 7. 1907	John Rudolph Gammeter in Akron, V. St. A.	Vorr. zum Vulkanisieren langer Kautschukgegenstände
206 686 25. 10. 1906	Enrico Ferrarini in Mailand	Ein- u. Ausrückvorrichtung zur Einleitung der Bewegung des durch eine Kurvenscheibe gesteuerten Klemmführers von Knopfdrehbänken.
206 900 8. 6. 1907	Jakob Kohaut in Schwanheim a. Main	Verf. z. Abtrennen der Gummi- u. Gewebelage (z. B. b. Automobilreifen).
205 236 2. 2. 1909	Franz Schulz in Oberhausen b. Augsburg u. Bernard van der Hoek in Ibenveltaan b. Apeldoorn, Holl.	Verf. z. Stanzen v. Kämmen aus Zelluloid oder ähnlichem plastischen Stoff nach dem Dublierverfahren.
206 778 5. 11. 1907	Thomas Gare in New-Brighton, Engl.	Maschine zum Zerkleinern von vulkanisiertem Kautschuk.
208 288 16. 11. 1907	Denis Nouvel in Paris	Gewebeeinlage für Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder ähnlichen Massen
209 293 12. 4. 1908	Thomas Gare in New-Brighton, Engl.	Masch. zum Pulverisieren von vulkanisiertem Kautschuk.
209 296 26. 9. 1907	Ernst Oeser in Berlin	Verf. u. Vorr. zur Herst. dünner Filme, Farbfilter, Farbfolien u. dgl.
211 368 13. 9. 1906	Société Anonyme Pathécellith in Paris	Verf. u. Vorr. z. Verarbeitung von Zelluloidstäben auf Haarnadeln u. dgl.
218 078 24. 12. 1908	Phil. Penin, Gummiwaren-Fabrik, Akt.-Ges. in Leipzig-Plagwitz	Verf. u. Vorr. z. Herst. rundum laufender auf der Außenfläche nahtloser Gummischläuche.
216 161 7. 8. 1908	Société pour l'Exploitation du Caoutchouc au Congo in Lyon	Masch. z. Gewinnung von Kautschuk aus Schlingpflanzen.
216 360 1. 12. 1906	Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld	Maschine zur Herst. von Films u. dgl.
216 678 18. 1. 1909	Otto Gante in Berlin	Vorr. z. Ausstanzen von Ringen aus Kautschukplatten u. dgl.
217 599 5. 1. 1909	Frederick John Gleason in Walpole V. St. A.	Verf. z. Herst. hohler Gegenstände aus Kautschuk oder dgl.
217 631 Zusatz 196 136 22. 1. 1909	Fritz Kempter in Stuttgart	Vorr. zum Waschen von Kautschuk und dgl.
217 696 11. 12. 1909	Maurice Bouchet in Paris	Tragbare Vulkanisiervorr.
212 738 8. 6. 1907	Nicholas Barry und Patrik Joseph Barry in Muscatine, V. St. A.	Maschine z. Herst. von Knöpfen.
218 010 22. 12. 1908	Marius Rafignier in Lyon und H. Farchhac & Cie. in Villeurbanne, Rhone	Vorr. zur Herst. endloser Folien aus Kollodiummasse.
218 275 7. 9. 1906	Friedr. Wilh. Röhrer in Cöln-Ehrenfeld	Kautschukklopfmaschine
221 065 6. 7. 1907	Mayer, Roth und Pastor in Cöln-Raderberg	Vorr. z. Herstellung von Knöpfen.
222 580 11. 2. 1909	Thomas Gare in New Brighton, Engl.	Maschine z. Herstell. von Gummiplatten.
222 636 31. 3. 1909	Firma Gust. Rafflenbeul in Schwelm, Westf.	Vorr. z. Biegen v. Drahtösen und Einsetzen dieser in den Knopfkörper
223 076 25. 5. 1909	Reinhold Brückner in Neustadt i. Sa.	Formenhalter z. Herstellung von Hohlkörpern aus Gelatine.
223 906 12. 9. 1909	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E.	Verf. zur Verbindung von Weichgummi.
223 671 27. 4. 1906	Firma Heinrich Scharn in Leipzig-Lindenau	Vulkanisiervorrichtung.
223 882 11. 9. 1909	Karl Wirth in Nürnberg	Verf. z. Herst. von Hochglanzgelatineperlen.
225 616 6. 3. 1909	Bernhard Grätz in Berlin	Preßplatten für Vulkanisierung u. dgl. Pressen
226 016 17. 10. 1909	Emile Gaudron in Creusney (Aisne, Frankr.)	Einspannvorrichtung für Knopfdrehbänke.
225 520 8. 8. 1909	Société Anonyme pour le Commerce et Industrie du Caoutchouc in Anderlecht-Brüssel	Verf. u. Masch. zur Herst. von Gummiblasen
227 748 2. 9. 1909	Buttonia G. m. b. H. in Gardelegen	Verf. z. Herst. von Werkstücken für Perlmutterknöpfe
225 766 16. 9. 1908	Gebr. Kleinmann in Berlin	Vorr. zum Rundfräsen und Polieren d. Enden biegsamer Zelluloidstäbchen.
228 168 19. 2. 1909	Otto C. Immisch in Middlesex, England	Verf. z. Herst. von Gegenständen aus Abfallebonit oder Vulkanit.
228 233 3. 6. 1909	Paragummiwerk m. b. H. in Cöln-Deutz	Verf. z. Verhüten des Anklebens v. Gummiwaren b. Abziehen a. d. Formen.
229 660 10. 1. 1909	Dr. Arthur Eichengrün in Berlin	Unter Verwendung v. Azetylzellulose hergestellte Folien und Platten.
229 459 1. 6. 1909	Ewald Birkenhauer in Barmen	Vorr. z. Schneiden v. Dichtungsringen aus Gummi.
231 360 Zus. zu 223 882 29. 4. 1910	Karl Wirth in Nürnberg	Verf. z. Herst. von Hochglanzgelatineperlen.
231 829 [illegible]	Starke & Co. in Düsseldorf	Vorr. z. Bestäuben v. Gummifäden mit Talkum.
232 382 16. 8. 1909	Henry Dugay und Victor Henri in Paris	Verf. z. Herst. v. Gummigegenständ. aus gelochten Gummiplatten.
232 505 19. 4. 1910	Firma Julius Fischer in Nordhausen	Verf. z. Ueberzieh. d. Innenwandung v. Schläuchen mit einer gegen Öl, Benzin u. Petroleum widerstandsfähigen Masse.
232 894 26. 1. 1910	Gesellschaft für Patentverwertung m. b. H. in Gotha	Verf. z. Herst. eines Gummistoffes oder künstlichen Leders.
233 601 7. [illegible] 1908	Thomas Gare in New-Brighton	Schlauchpresse zur Herst. von Gummiwaren.
233 902 12. 3. 1909	Fabriks Aktiebolaget Linoleum in Stockholm	Verf. zur Herstellg. tiefgemusterter Gegenstände aus Sägespänen, Torfmehl oder dgl.
236 140 8. 1. 1910	Edouard Benedictus in Paris	Verf. zur Herst. von Verbundgläsern durch Vereinigung von Glasplatten und Zelluloidplatten.
234 151 24. 4. 1910	Dr. Cassirer & Co. Kabel- und Gummiwerke in Charlottenburg	Verf. und Vorr. z. mechanischen Herst. v. Gummischweißblättern.

(Schluß folgt.)

Digitized by Google

Referate.

Berichte aus der Kautschuk-Literatur*)

Bearbeitet von Dr. H. Loewen in Berlin.

Fendler, G.: Ueber die Untersuchung des Rohkautschuks. Antwort auf die Bemerkungen des Herrn C. Harries. (Gi-Ztg. 25, 630 [1911]; Persönliche Bemerkungen zu [illegible] des Autors (Gi-Ztg. 25, 425 [1911]). L.

Becker, R.: Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener. (Gi-Ztg. 25, 531 [1911]).

Kritik an der Arbeit Hübeners Chem.-Ztg. 34, S. 147 u. 148. Beim Arbeiten mit Rohkautschuk hält Verf. das Extrahieren der zu analysierenden Probe mit Azeton vor der Bromierung für unerläßlich. Für die Analyse vulkanisierter Mischungen ist H.s Methode unzulänglich, weil organische Füllstoffe auch Bromide liefern können, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Verf. schlägt deshalb vor, die Bromide nach Hübener herzustellen, dann nach Budde weiterzubehandeln, d. h. sie mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Benzin und Aether) auszuwaschen. L.

Die Kesselpresse. (Anonym.) (Gi-Ztg. 25, 566 u. 599 [1911]).

Beschreibung einiger Konstruktionen an Hand zahlreicher Figuren. L.

Frank, Dr. Fritz u. Marckwald, Dr. Eduard: Verwendung von Balata zu Kautschukwaren. (Gi-Ztg. 25, 566 [1911]).

Gegenüber einer Notiz in „Ind. Rub. World" wird betont, daß in Fällen, wo nicht die Elastizität, sondern die Widerstandsfähigkeit gegen Reibung gefordert werden soll, Balata sehr gute Dienste leisten kann. L.

Becker, R.: Zur Bestimmung des Mineralrubbers und ähnlicher Produkte in Gummiwaren. (Gi-Ztg. 25, 598 [1911]). (Vorläufige Mitteilung.)

An Stelle der Extraktion mit Pyridin (Kp. 116°) soll eine solche mit Schwefelkohlenstoff (Kp. 46°) treten. Es soll dadurch eine Lösung von Kautschuksubstanz vermieden werden, die bei Pyridin meist eintritt. L.

Fickendey, E.: Die sogenannte Koagulation des Kautschuks. (Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 8, 43 [1911]).

Verf. wünscht zunächst an Stelle von Koagulation das Wort Koalisation beim Kautschuk anzuwenden. — Schon C. O. Weber hat richtig erkannt, daß die Koalisation in 2 Phasen verläuft: Vereinigung und Ausscheidung der Kautschukkügelchen aus dem Latex, Uebergang der flüssigen Tröpfchen in elastischen Kautschuk. Der erste Vorgang beruht darauf, daß die Wirkung der Schutzkolloide, die den Kautschuk als Emulsion in Lösung halten, aufgehoben wird; er ist reversibel, indem der ausgeschiedene „Kahm" durch geeignete Lösungen wieder in eine Emulsion übergeführt werden kann. Der zweite Vorgang wird als Polymerisation aufgefaßt; er verläuft ohne Temperatur- und Volumenänderung und ist nicht umkehrbar. L.

Bysow, D.: Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. (Vorläufige Mitteilung.) (Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 8, 47 [1911]).

An der Hand einiger Analysenwerte soll bewiesen werden, daß bei der Kaltvulkanisation Chlor nicht in gleichem Maße gebunden wird wie Schwefel. L.

Schidrowitz, Dr. Ph.: Die Jelutong-Werke in Goebilt. (Ind. Rub. World 43, 130 [1911]).

Bericht von einer Inspektions-Reise nach Goebilt auf Borneo. L.

Breuil, P.: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Fortsetzung.) (Le Caout. et la Gu.-Per. 1911, S. 4442.)

Der vorliegende Abschnitt enthält die Beschreibung der Universal-Waschmaschine von Werner u. Pfleiderer und ihre Wirkungsweise. L.

Breuil, Pierre: Le Salon de l'Automobile de 1910. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4741, 4811, 4922.) L.

Mathieu: Die Hevea in Cochinchina. (Fortsetzungen.) (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4793, 4833.) L.

Die Fabrikation der Gummischwämme. (Anonym.) (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4754).

Das schwammige Aufgehen der Masse bei der Vulkanisation wird erreicht, indem man der Kautschukmischung, die Guttapercha, aber keinen Faktis enthalten darf, eine Alkohol-Amylazetat-Lösung beifügt. Das Produkt wird in Spezialkesseln unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vulkanisiert. L.

Terry, H. L.: Die Fabrikation der elastischen Fäden in England. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4818.) L.

de Wildeman, E.: Der Brasilianische Kautschuk auf der Internationalen Ausstellung in Brüssel. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4847.) L.

Jumelle, Henri: Bericht aus Indochina. Ueber die Heveapflanzungen in Asien und dem malayischen Archipel. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4783.) L.

de Wildeman, E.: Funtumiakautschuk aus Westafrika. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4869.) L.

Spence, Dr. D.: Färbung des Rohgummis. (Ind.-Rub. Journ. 41, 93 [1911]).

Färbung wird durch Oxydation unter dem Einfluß von Enzymen (Oxydasen) hervorgerufen, deren Wirkung von der Reaktion des Kautschuks (alkalisch bei Para, sauer bei Ceylon) beeinflußt wird. L.

Daye, Frederick: Variabilität des Plantagen-Kautschuks. (Ind.-Rub. Journ. 41, 151 [1911]).

Die Variabilität von Plantagen-Kautschuken hat zwei Gruppen von Ursachen: Verschiedenheit des Rohmaterials (des Latices) und Verschiedenheit der Behandlungsmethoden, wie Koagulationsbedingungen etc. Im wesentlichen weist Verf. auf die Arbeit hin, die auf diesem Gebiete noch zu leisten ist. L.

Gatewood, E. D.: Bestimmungen für Luftschläuche. (Ind. Rub. Journ. 41, 187 [1911]).

Die Bestimmungen einer amerikanischen Werft nach dem „American Machinist" wiedergegeben. L.

Dannerth, Dr. Frederic: Bestimmungen für den Materialeinkauf. (Ind. Rub. World 43, 12[illegible] [1911]). L.

Fickendey, E.: Zur Erklärung des Wundreflexes bei der Kautschukgewinnung. (Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 8, 157 [1911]).

Aus Versuchen geht hervor, daß der Wundreflex durch ausströmende Stoffe im Milchsaft herbeigeführt wird. L.

Beadle, Clayton und Stevens, Henry P.: Einige Analysen von Hevea-Latex. (Ind. Rub. Journ. 41, 214 [1911]). L.

Die Verwendung von Murac. Bericht von Dr. Schidrowitz über seine Untersuchungen. (Ind. Rub. Journ. 41, 189, 254 [1911]).

Wegen der [illegible] der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. Das Zulegen von Murac scheint die Fertigstellung der Mischungen zu beschleunigen; die vulkanisierten Produkte sind ausgezeichnet durch Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung von Dampf sowie Schmieröl. L.

Gatewood, E. D.: Luftschläuche für pneumatische Werkzeuge.

Eine Untersuchung, die für den Gebrauch in Schiffswerften zweckdienlichste Größe von 50 Fuß langen Stücken zu finden. (Ind.-Rub. Journ. 41, 213 [1911]). L.

Hübener, Gerhard: Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener. (Gi-Ztg. 25, 644 [1911]).

Antwort auf die Arbeit Beckers (Gi.-Ztg. 25, 531; Ref. s. o.). Auf Rohkautschuk will Verf. seine Methode gar nicht angewandt wissen. Bei vulkanisierten Produkten stört m. E. das Faktisse nicht, wohl aber bituminöse Substanzen die Resultate ungünstig beeinflussen, indem sie die Werte erhöhen. Näheres wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit in der Chem.-Ztg. zu finden sein. L.

[illegible], Prof. Otto: Verfahren für die Durchführung vergleichender Versuche mit Automobil-Bereifungen. (Gi-Ztg. 25, 635 [1911]).

Beschreibung des Verfahrens und der Maschine (mit Figuren) zur Prüfung der Dauerhaltigkeit von Pneumatiks (und Vollreifen.) L.

Becker, R.: Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener. (Gi-Ztg. 25, 677 [1911]).

Erwiderung auf den Artikel in letzter Nummer der „Gummi-Zeitung" (Ref. s. o.). Verf. hält dabei, daß Faktis mit Brom durch Wasser nicht zu beseitigende ölige Produkte liefert, die bei der Analyse stören müssen. Auch Gutta liefert ein Bromid, das die erhaltenen Werte beeinflussen muß. Die Einwände des Verf. richteten sich hauptsächlich gegen die Behandlung der Bromide mit heißem Wasser; sie sind durch Hübeners modifizierte Methode (Chem.-Ztg. 1911, Nr. 13) nun zum Teil beseitigt. Im übrigen mißt Verf. der direkten Kautschukbestimmung keinen sehr hohen Wert bei, sondern betrachtet sie nur in gewissen Fällen als wünschenswert. L.

Zilchert, P.: Zur Kenntnis der Kautschukharze. (Gi-Ztg. 25, 718 [1911]).

Der Verlauf der Azetonextraktion wird an [illegible] Kautschuksorten verfolgt (Tabelle). 10-stündige Extraktion dürfte bei der Analyse in allen Fällen genügen. L.

Hübener, Gerhard: Einiges über das Kautschuktetrabromid nach Hübener. (Gi-Ztg. 25, 751 [1911]).

Antwort an Becker (Gi-Ztg. 25, 677, Ref. s. o.). Verf. bewertet die direkte Kautschukbestimmung höher als B. L.

Seidl, Eugen: Ueber die Wirkung des Bleioxydes bei der Heißvulkanisation des Kautschuks. (Gi-Ztg. 25, 716, 748 [1911]).

Mit Hilfe zahlreicher Versuchsdaten wird dargetan, daß bei Gegenwart von Bleiglätte infolge von durch sie begünstigten sekundären Reaktionen die Temperatur des Vulkanisiergutes über die des Heizraumes steigt und so den Prozeß beschleunigt. L.

Breuil, Pierre: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4465.) (Fortsetzung.)

Die „Holländer", ihre Bauart und Wirkungsweise. L.

Breuil, Pierre. (Fortsetzung Le C. et la G.-P. 1911, S. 4917.)

Trockenschränke. L.

[illegible], Jean: Beitrag zur Anwendung „künstlicher Kälte" in Kautschuk-Handel und -Industrie. Bericht an den II. Internationalen Kältekongreß in Wien, Oktober 1910 (IV. Sektion). (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4961.)

Kurze Besprechung der Kautschukindustrie mit Hinweisen und Winken, wo Kälte angewandt wird oder ihre Anwendung versucht werden sollte. L.

Jumelle, Henri: Einige Latices und einige Gummi- und Harzsorten von West-Madagaskar. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 4438.) L.

---

*) Nachstehende Referate umfassen die Zeit vom 1. Januar bis 15. April 1911. — Die Referate für 1910 folgen in einer der nächsten Nummern.

Digitized by Google

Ramaudi Slingerwoud, A.: Fehler in Ebonitwaren, ihre Ursachen und die Mittel, sie zu vermeiden. (Le C. et le G.-P. 1911, S. 1156 und 1230.) L.

Chapiel A. und Rousset H.: Die Entharzung von Kautschuk. (Le C. et le G.-P. 1911, S. 1829 und 1909.)

Mit dem Steigen der Kautschukpreise stellte sich das Bedürfnis ein, geringwertige harzhaltige Kautschuksorten zu verbessern, indem man ihnen Harz entzog. Zu diesem Zweck kann man die Produkte lösen (in Benzin etc.) und dann fällen (mit Alkohol oder Aceton) und schließlich durch fraktionierte Destillation Lösungs- sowie Fällungsmittel und Harze gewinnen. Durch das Lösen leidet aber die Qualität (Nerv) des Kautschuks. Dieser Nachteil wird vermieden durch Extrahieren mit Aceton oder Alkoholen (es werden Patente angeführt und Apparate beschrieben). Noch besser sollen geeignete Gemische von Lösungsmitteln (Benzin u. dergl.) mit Fällungsmitteln (Aceton u. dergl.) wirken, die den Kautschuk aufquellen lassen und so die Extraktionswirkung erhöhen, ohne die Struktur des Kautschuks wesentlich zu schädigen. Auch hier spielt die Trennung der Flüssigkeiten vom Kautschuk, von den Harzen und voneinander eine große Rolle, wofür als Beispiel Patente nebst Apparatur angeführt werden. — Eine Uebersicht über die Entharzungsindustrie ist erschwert, weil man wegen der „Fabrikationsgeheimnisse" keinen Einblick in die Verhältnisse gewinnen kann. L.

Spence, D., Galletly, J. C. und Scott, J. H.: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gl.-Ztg. 25, 831 [1911].)

Durch zahlreiche, auf verschiedene Weise durchgeführte Analysen wird bewiesen, daß die Methode Buddes zur Bestimmung des Broms im Bromid (Kochen mit Salpetersäure und Silbernitrat) zu niedrige Werte liefern soll, weil dabei etwas Brom verloren geht. L.

Stern, Dr. E.: Neue Ansichten über die Vulkanisation des Kautschuks. (Gl.-Ztg. 25, 836 [1911].)

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Wo. Ostwald (Koll. Ztg. 6, 136 und 7, 15 [1910]), Hinrichsen und Kindscher (Koll. Ztg. 6, 202 [1910]), Erdmann (Ann. 362, 133 [1908]), und Bysow (Koll. Ztg. 6, 281) kommt Verfasser zu dem Schluß, daß physikalische und chemische Vorgänge bei der Vulkanisation eine Rolle spielen. L.

Freudenberg, Walther: Pflanzungskautschuk im Jahre 1910. (Gl.-Ztg. 25, 837 [1911].) L.

Frank, Dr. Fritz, und Dr. Gnaedinger: Ueber Kickxia-Kautschuke. I. Untersuchungen über Kickxia-Latex und Serum. (Gl.-Ztg. 25, 818 [1911].) Vorläufige Mitteilung. L.

Frank, Dr. Fritz und Marckwald, Dr. Eduard: Ueber Kickxia-Kautschuke. II. Vergleichende chemisch-technische Untersuchungen über Kickxia-Kautschuke. (Gl.-Ztg. 25, 877 [1911].)

Der Einfluß der Gewinnungsmittel und Methoden auf die Qualität der Kautschuke wird experimentell am Rohmaterial sowie an vulkanisierten Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in großen Tabellen übersichtlich dargestellt. L.

Varillas: Massivreifen. (Gl.-Ztg. 25, 911 [1911].)

Massivreifen, ihre Verwendung und Herstellung. L.

Marckwald, Dr. Eduard und Frank, Dr. Fritz: Der Kautschukplantagenbau in seiner Bedeutung und seinen Gefahren für die deutsche Kolonialwirtschaft. (Gl.-Ztg. 25, 911 [1911].) L.

Meninger, Ing.-Chem. Emil: Jahresbericht über die im Jahre 1910 erschienenen wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Arbeiten auf dem Gebiete des Kautschuks und der Guttapercha. (Gl.-Ztg. 25, 917, 957, 994 [1911].) L.

Cox Ritchie & Co.: Die Zukunft des Plantagen-Kautschuks. (Gl.-Ztg. 25, 951 [1911].) L.

Bakelite, Gesellschaft mit beschränkter Haftung: Das Bakelit als Hartgummi-Ersatz. (Gl.-Ztg. 25, 818 [1911].)

Warnung vor Patentverletzung im Hinblick auf einen Artikel in der Gl.-Ztg. (25, 133). L.

Dr. B.: Hartgummiersatz aus Phenolen und Formaldehyd. (Gl.-Ztg. 25, 861 [1911].)

Zweifel an der Priorität einzelner Punkte der Bakelandschen Patente. L.

Frank, Dr. Fritz: Vorschläge zur einheitlichen Ausführung vergleichender Vulkanisationen zur Kautschuk-Wertbestimmung für **International Rubber Testing Committee.** (Gl.-Ztg. 25, 890 [1911].)

Der Arbeitsplan umfaßt: 1. Vergleichende Viskositätsbestimmungen von Kautschuklösungen in einheitlich festgelegten Apparaten nach einheitlich festgelegten Methoden in bestimmten Zeitintervallen; 2. Vergleich der erhaltenen Viskositätswerte mit den chemischen, physikalischen Untersuchungsergebnissen aus den gleichartig vorbehandelten und gleichartig aufbereiteten vulkanisierten Rohkautschuken. Beschreibung von Apparat und Methoden. L.

Bysow, B.: Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. (Ztg. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 8, 209 [1911].)

Einige Versuche über den Einfluß der Feuchtigkeit. L.

Spence, Dr. D. und Galletly, J. C.: Ueber die Wirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk. (Ind.-Gum. Journ. 41, 69 [1911] und Journ. Am. Chem. Soc. 33, Nr. 2.) L.

Bücher-Besprechungen.

Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Heft 3. — Fachberichte 1909. — Verlag des Vereins. (Zu beziehen durch den Schriftführer S. [illegible] in Berlin S.W. 11, Papierhaus). — Preis Mk. 3.— 1911. —

Der Fachausschuß des „Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker" hat es übernommen, jährlich Fachberichte über wichtige Gebiete der Zellstoff- und Papier-Technik und Chemie herauszugeben, welche (als Ergänzung zu den laufend besprochenen „Auszügen aus der Literatur" und der „Fachrundschau über den wechselnden Teil" der Zellstoff- und Papier-Chemie) einen kritischen Bericht über die bedeutenderen Neuerscheinungen bringen sollen. Das vorliegende Heft enthält solche zusammenfassende Ueberblicke über 1. Neue Zellstoff-Forschungen (bearbeitet von Dr. W. Vieweg), 2. Papierprüfung (von Prof. W. Herzberg) und 3. Wasser und Abwasser (von Prof. Dr. Vogel und Dr. A. Schulz). Die Berichte erstrecken sich auf die Fortschritte des Jahres 1909. Es fehlen diesmal noch einige Sonder-Beiträge, welche dann im nächsten Jahre zusammen mit 1910 erscheinen sollen. Im vorliegenden Hefte interessieren unsere Leser besonders die Mitteilungen von Vieweg über Hydratcellulose, Hydrocellulose und Oxycellulosen, sowie Angaben von Herzberg über Zellstoffverwendung etc. — s.

Verarbeitung des Hornes, Elfenbeins, Schildpatts, der Knochen und der Perlmutter. Abstammung und Eigenschaften dieser Rohstoffe, ihre Zubereitung, Färbung und Verwendung. — Von **Louis Edgar Andés.** — Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. — Mit 40 Abbildungen. — (Chemisch-Technische Bibliothek, Band [illegible].) — A. Hartlebens Verlag in Wien und Leipzig. — Preis geh. Mk. 3.—, geb. Mk. 3.80. —

Das vorliegende Werk gibt Aufschluß über die Beschaffenheit der berücksichtigten Rohstoffe und zeigt die mannigfaltige Art ihrer Verarbeitung und Veredlung. Trotz der zunehmenden Bedeutung von Zelluloid, Galalith und anderer Massen haben doch auch Horn, Knochen, Elfenbein und Perlmutter ihre Stellung behauptet und werden in steigendem Maße verbraucht. Chemiker, Knopffabrikanten, Horn- und Beinarbeiter, Drechsler werden in dem Buche ein reiches Material finden. Auch die Verwertung der Abfälle ist eingehend berücksichtigt. — Es ist zu bedauern, daß Literaturangaben und nähere Bezeichnung der Patente fehlen. s.

Verhandlungen der Kautschuk-Kommission des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees vom 30. März 1911. Mit 4 Abbildungen, 1 Diagramm und 1 Karte. — Nr. 3 der Beihefte zum Tropenpflanzer, Organ des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, Berlin N.W., Unter den Linden 43. —

Zweck und Ziel der Kautschuk-Kommission ist, mit beizutragen, die deutsch-koloniale Kautschuk- und Guttapercha-Produktion auf eine gesicherte Grundlage zu stellen. Als allgemeine Aufgaben der Kommission kommen in Betracht: a) Studium der Kautschuklage. Berichterstattung über den jeweiligen Stand des Kautschukweltmarktes und insbesondere über den jeweiligen Stand und die Rentabilität der Kautschukkultur und der Kautschuk- und Guttaperchagewinnung in den deutschen Kolonien. Aufstellung von Kalkulationen. Bereisung von Kautschuk-Produktionsgebieten. Errichtung von Kautschuk- und Guttapercha-Stationen und Gewährleistung von Mindestpreisen an die eingeborene Bevölkerung in Neu-Guinea. b) Förderung einer gleichartigen und guten Aufbereitung von Kautschuk und Guttapercha in den deutschen Kolonien. c) Kontrolle und Begutachtung der Qualitäten zur Erreichung einer möglichst vorteilhaften kommerziellen und fabrikatorischen Verwertung. Veranstaltung von Ausstellungen.

Von einem Zusammenwirken des deutschen Kautschuk-Pflanzers, des deutschen Kautschuk-Importeurs und der Kautschuk- und Guttapercha verarbeitenden deutschen Industrien mit der deutschen Wissenschaft verspricht sich das Komitee eine gedeihliche Förderung der Kautschuk-Produktion und -Aufbereitung in den deutschen Kolonien. — Das vorliegende Heft enthält den Verhandlungsbericht der ersten Sitzung des Komitees, wobei folgende Vorträge gehalten wurden: 1. Die Lage des Kautschuk-Weltmarktes (Walter Freudenberg, Bremen). 2. Die Anschauung der Kautschukwarenfabriken (Generaldirektor Hoff, Vorsitzender des Centralvereins deutscher Kautschukwaren-Fabriken in Harburg). 3. Die Frage der Rentabilität der Manihot-Kautschuks (J. Wendland, Vorsitzender des Verbandes deutsch-ostafrikanischer Pflanzungen in Berlin, und D. Sandmann). 4. Vorschläge für Standard-Marken (Dr. F. Frank von der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien in Berlin). 5. Gutta- und Kautschuk-Stationen auf Neu-Guinea (Dr. Schlechter in Berlin). 6. Zur Frage des synthetischen Kautschuks (Dr. [illegible] in Hannover).

Weiterhin berichtet Professor Dr. Warburg in Berlin über die Bedingungen für den Wettbewerb um die Goldene Medaille des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees bei der Internationalen Kautschuk-Ausstellung London 1911. Den Schluß des hochinteressanten Heftes bildet die Mitteilung von Resultaten der Prüfung von Kautschuk und Guttapercha und Harzen; die wissenschaftliche Prüfung wurde meist von der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien ausgeführt, in einem Falle auch von dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Steglitz-Dahlem; an den technischen Untersuchungen beteiligten sich die Firmen J. H. [illegible] & Co. in

Digitized by Google

Hamburg, Continental-Caoutchouc- und Guttapercha-Compagnie in Hannover, J. Wilmer in Hamburg, sowie — für Harze — Joh. Gottfried Schütte & Co. in Bremen und die Akt.-Ges. für Dachpappen- und Lacmindustrien Dr. H. [illegible] in Aschaffenburg. -s.

Patent-Bericht

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 233056 vom 12. 12. 09. Bremer Linoleumwerke Delmenhorst in Delmenhorst. Rahmenform zur Herstellung von Linoleummosaik aus Dunkmusterplatten oder Figurenstücken, die in der Form neben- und übereinanderliegend geschichtet und mittels geeigneter Andrucker auf den Umfang gegeneinander gedrängt

werden. Die eine Längswand d der Rahmenform a ist abnehmbar. Nach Abnahme dieser Wand wird der Formrahmen a mit den Figurenstücken e in mustergemäßer Weise ausgelegt, und zwar zweckmäßig auf einer Platte d, welche auswechselbar ist. Dann wird die Seitenwand d an die Rahmenform a angeschraubt, wodurch die in die Rahmenform eingelegten Figurenstücke e leicht zusammengedrückt und dadurch alle Fugen zwischen ihnen geschlossen werden. Die Figurenstücke können dann mittels eines Stempels lagenweise von unten nach oben aus der Rahmenform herausgestoßen werden. R.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b)

Französisches Patent Nr. 12545 vom 3. 5. 1910. Zusatz zum französischen Patent 416267 vom 28. 10. 1909. L. Mazurier. [illegible] für künstliche Seide. — Nach dem Hauptpatent (siehe Kunststoffe 1. Jahrgang, H. 4, Seite 74) wird der Zufluß des Kollodiums zu den die Spinndüsen tragenden Armen durch einen fein einstellbaren Hahn geregelt, dessen Bedienung natürlich Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit der Arbeiter voraussetzt. Vorliegendes Patent ersetzt diesen Hahn durch eine selbsttätige Vorrichtung zum Regeln des Kollodiumzuflusses. Das aus dem Zuführungsrohr a kommende Kollodium fließt auf seinem Wege zu den Spinndüsen durch den Kopf c, welcher bei d eine Platte mit einer Oeffnung enthält. Ein kleiner Pumpenkörper e oder ein Differentialkolben f nimmt auf der einen Seite den vor d, auf der anderen Seite den hinter d herrschenden Druck auf. Hält man nun diese Druckdifferenz konstant, so werden auch Ausströmungsgeschwindigkeit und Fadentiter konstant bleiben. Der Kolben f bewegt sich senkrecht in einer Glasröhre i, er ist an einer Stange k befestigt, die durch Metallscheiben g beschwert wird. An die Stange k schließt sich nach oben in den Leitungskanal für das Kollodium hinein ein Metallrohr j, welches sich entsprechend der Bewegung von f hebt und senkt. Das Rohr j ist aus einem dicken gelochten Metallrohr l hergestellt, dessen Löcher durch enges Metallgewebe gegen j abgedeckt sind. Auf dem Metallgewebe liegt Filtergaze, durch die das Kollodium filtriert wird, ehe es in den Raum q und das Abflußrohr u (s. Fig. 2, die einen Schnitt nach 4—4 von Fig. 1 darstellt) gelangt. Ist das Filter verstopft, so wird f nach unten verschoben und dadurch eine größere Fläche des Filters freigegeben. Ist das Filter ganz zugesetzt, so kann nach Abschrauben von s ein neuer Filter eingesetzt werden. Der im Hauptpatent erwähnte gefärbte Kollodiumfaden, der die Strömung der Spinnlösung sichtbar macht, wird mittels einer Pravazschen Spritze durch s eingeführt. Ferner sind die Arme, die die Spinndüsen tragen, gegeneinander geneigt angeordnet, so daß während des Stillstandes der Maschine die Spinndüsen gekreuzt und mit einer Schutzkappe bedeckt werden können. S.

h
d
k
g
j
h
a
i
c
f
e
d
s
h
g
h

Fig. 1

k
q
u
q
j
h
i
f
e
h
g

Fig. 2

Französisches Patent Nr. 13253 vom 31. 8. 1910. Zusatz zum französ. Patent 403212. B. Lowe. Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von Kunstseide und zum Seidenmachen von Naturseide und Textilfasern im allgemeinen. Das Patent betrifft die Herstellung künstlicher Grègeseidenfäden. Ein durch eine Zelluloselösung gezogener Faden aus Naturseide nimmt beim Heraustreten aus der Spinnöffnung etwas von der Zelluloselösung mit und zwar in Form eines Fadens, der später durch geeignete Bäder von dem Naturseidenfaden getrennt werden kann. Man erhält so einen künstlichen Grègefaden mit zwei oder mehr Fäden, die durch die Drehbewegung des Fadens beim Heraustreten aus der Spinnöffnung verzwirnt sind. Einer der Fäden besteht aus natürlicher Grège oder Fäden aus glänzend gemachter Baumwolle und der oder die anderen aus künstlicher Seide, die den ersten Faden mitgenommen hat. Benützt man Spinnvorrichtungen mit mehreren Oeffnungen, z. B. eine Röhre mit seitlichen Abzweigungen, deren Mündungen der Oeffnung des Hauptrohres zugekehrt sind, und läßt aus der mittleren Oeffnung den Faden mit Ueberzug von Zelluloselösung und aus den seitlichen Oeffnungen Kunstseidefaden austreten, so verkleben die 3 Fäden zu einem künstlichen Grègefaden. Die erhaltenen Fäden sind sehr regelmäßig und fest, und man kann bei ihrer Herstellung die geringen Durchmesser des Kunstseidefadens benutzen. S.

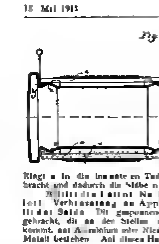
Französisches Patent Nr. 417151 vom 1. 7. 1910. Rudolf Pawlikowski. Spule mit Einrichtung, um die aufgespulte Kunstseide nachträglich zu spannen. Die Spulen des Patentes

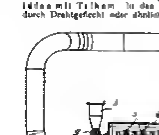
Fig. 1

Fig. 2

dienen dazu, die aufgespulte und durch Säuren von Kupfer befreite Kunstseide beim Trocknen zu spannen. Es ruhen z. B. die den Spulenumfang bildenden Stäbe a auf gespannten elastischen Bändern l (Fig. 1) oder einem Kautschukkranz c auf und werden einwärts durch umgelegte Bänder n dem Spuleninnern genähert. Ist die Fadenschicht aufgebracht, so werden die Bänder n gelöst und die Stäbe a werden nach außen gedrückt, wodurch die Seide unter Spannung gesetzt wird. Oder die Stäbe a ruhen auf Gummiringen d (Fig. 2)

Digitized by Google





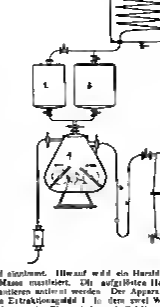


Fig. 3

auf die mit komprimierter Luft gefüllt sind. Durch sie und die konischen, aufschraubbaren Kappen g werden die Stäbe n in größerer oder geringerer Entfernung vom Spulenlauf gehalten. Die sich ausdehnenden Ringe d spannen die aufgewickelte Seide f. Endlich dienen der Spulenzylinder Erhöhungen x (Fig. 3) dabei auf denen die Stäbe n ruhen. Nach Bewicklung mit der Kunstseide werden die Ringe x in die innerste im Teil von Figur 3 gezeichnete Lage gebracht und dadurch die Stäbe n nach außen gedrängt. S.

Britisches Patent Nr. 10211/1912. M. Wenzel in [illegible]. Verbesserung an Apparaten zur Herstellung künstlicher Seide. Die gesponnenen Fäden werden direkt auf Haspel gebracht, die an den Stellen, mit denen die Seide in Berührung kommt, aus Aluminium oder Nickel oder aus mit Nickel überzogenem Metall bestehen. Auf diesen Haspeln wird die Seide gewaschen, getrocknet und danach direkt von den Haspeln gezwirnt. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 23[illegible] vom 11. 6. 1910. Starke & Co. in Düsseldorf. Vorrichtung zum Bestäuben von Gummifäden mit Talkum. In den Seitenwänden des Behälters b, der durch Drahtgeflecht oder ähnliche Gitterwände d in Abteilungen e eingeteilt ist, sind leicht herausnehmbare Stäbe i angeordnet, die mittels eines Antriebes K gedreht werden können und die Gummifädensträhnen tragen. Die Kopfenden des Behälters sind durch ein Rohr f miteinander verbunden, so daß ein Exhaustor c eingeschaltet ist, durch den das aus dem Behälter d mit regelbarem Auslauf g in das Rohr f tretende Talkum auf die Gummifäden gestäubt wird. H.

Belg. Patent Nr. 11[illegible] v. [illegible] 1910, D. R.-P. 254151 v. [illegible] 1910. Edward Charles Robert Marks in London, Dr. Cassirer & Co. in Charlottenburg. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kautschuk-Schweißblättern. Zwei dünne Kautschukplatten, die von Rollen abgewickelt werden, gelangen auf einem endlosen erwärmten Metallbande, das schrittweise bewegt wird, zunächst zu einer Stanze, welche die konkave Begrenzung der Schweißblätter derart ausschneidet, daß die Schnittkanten zusammenhaften und weiterhin zu einem nach der konvexen Begrenzung geführten erhitzten Kreismesser, das die konvexe Kurve ausschneidet, ohne daß die Schnittkanten aneinanderkleben. Ueber zwei Walzen 1 und 2, von denen erstere durch ein Schaltwerk 3 von der Hauptwelle d angetrieben wird, ist ein endloses Metallband 5 gelegt und bewegt sich schrittweise vorwärts, indem es die beiden übereinander liegenden Kautschukplatten mitnimmt, die von den Rollen 4 und [illegible] abgewickelt werden. Durch eine unter ihm angebrachte Heizung wird das Metallband erhitzt. In einem festen Bock 8 ist eine Stanze gelagert, die von der Welle d durch einen Hebelantrieb derart bewegt wird, daß sie während das Band 5 stillsteht, gesenkt wird und die konkave Kurve d ausstanzt. Infolge der Gestalt des Stanzmessers findet hierbei eine Vereinigung der Schnittkanten statt. Ein zweiter einstellbarer Bock 10 trägt eine Führung 11, an der ein Kreismesser geführt ist, das durch einen Gasbrenner erhitzt wird. Dieses Messer schneidet zur gleichen Zeit wie die Stanze die konvexe Kurve 12 aus, jedoch verkleben die Schnittkanten hierbei nicht, so daß oberhalb der Walze 1 die nun vollendeten fertigen Schweißblätter mit den Abfällen entfernt werden können. H.

Britisches Patent Nr. 7129 v. [illegible]. General Caoutchouc Company in Paris. Verfahren und Apparat zur Trennung von Kautschuk aus harzigen Stoffen. Die zu verarbeitenden Stoffe werden zunächst mit einem Kautschuklösungsmittel soweit behandelt, daß der Kautschuk einen gelatineartigen Zustand einnimmt.

Hierauf wird ein Harzlösungsmittel zugesetzt und die Masse mazeriert. Die aufgelösten Harze können sodann durch Dekantieren entfernt werden. Der Apparat besteht aus einem kippbaren Extraktionsgefäß 1, in dem zwei Wellen mit Rührarmen angeordnet sind. Oben sind zwei Behälter 2 und 3 angeschlossen, welche die Lösungsmittel enthalten. Das Gefäß 1 steht weiter mit einer Vakuumpumpe 4 und durch ein biegsames Rohr 5 mit einem Verdampfer 6 in Verbindung, an den sich ein Kondensator 7 anschließt. Nachdem der im Gefäß 1 enthaltene Kautschuk durch das Lösungsmittel in der erforderlichen Weise in gelatineartigen Zustand gebracht ist, wird das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt und das Harzlösungsmittel hinzugefügt. Die Extraktionsflüssigkeit wird nach genügender Wirkung in den Verdampfer 6 befördert, wobei das Gefäß 1 gekippt wird. Zur Entfernung der letzten Reste der Lösungsmittel aus dem Gefäß 1 dient die Vakuumpumpe 4. Eventuell kann das Gefäß 1 hierbei erhitzt werden. H.

Britisches Patent Nr. [illegible] v. [illegible]. Thomas Gare in New Brighton. Verfahren zur Herstellung, Formung und Umformung von Kautschukwaren. Bei der Herstellung von Kautschukwaren aus pulverisiertem vulkanisiertem Kautschuk wird das Kautschukpulver in Formen zunächst kalt gepreßt und dann erhitzt und weitergepreßt. Nach vorliegendem Verfahren erfolgen beide Pressungen zwischen geheizten Platten, um jedoch die Einwirkung der Hitze auf den Kautschuk zu verzögern, so daß bei der Vorpressung keine wesentliche Erhitzung stattfindet, wird zwischen Preßplatten und Kautschuk eine Zwischenlage, etwa eine Papier- oder dünne Blechplatte, eingeschaltet. H.

Belgisches Patent Nr. [illegible] v. [illegible] 1909. (Französisches Patent Nr. [illegible]), Thomas Gare in New Brighton. Ver-

Fig. 1

Fig. 2

fahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus pulverisiertem Altkautschuk. Der pulverisierte Kautschuk wird durch einen hin- und hergehenden Kolben portionsweise in eine Form gepreßt, in der die erforderliche Erhitzung vorgenommen wird. Der Kolben ist entsprechend dem Querschnitt der Form gestaltet und der Kautschuk fällt aus einem Trichter vor die Formöffnung. Bei Herstellung langer Gegenstände wird dafür gesorgt, daß die einzelnen Portionen sich gut mit einander verbinden, indem die Berührungsflächen aufgerauht werden. Vor der Form 1 (Fig. 1) befindet sich eine Kammer 2 mit dem Trichter 3, durch den der Kautschuk eingeführt wird. Von dem Formkolben 4 wird bei jedem Vorwärtsgange eine gewisse Kautschukmenge in die Form 1 hineingepreßt und gleichzeitig der Forminhalt vorgeschoben. So gelangt der Kautschuk allmählich in den Teil der Form, der sich in der Heizkammer 5 befindet und tritt schließlich als zusammenhängender Strang aus der Mündung 6 der Form heraus. Zur Herstellung einzelner Formstücke wird die Einrichtung nach Fig. 2 benutzt. Der Kautschuk gelangt aus dem Behälter 1 in die Form 2 und bei jedem Rückgange des Kolbens 3 fällt eine Scheibe 4 von der Gestalt des Formquerschnitts aus dem Magazin 5 vor den Kolben 3, wo sie durch Stifte oder Anschläge 6 in der richtigen Lage gehalten wird. Der vorwärtsgehende Kolben 3 schiebt sodann eine Portion Kautschukmasse und eine Scheibe 4 in die Form 2, die sich allmählich hiermit füllt. H.

Französisches Patent Nr. 411 090. Jude Manker in England. Verfahren zur Herstellung von Schuhabsätzen aus Kautschukabfällen. Aus Abfällen der verschiedensten Gegenstände, z. B. Mantelreifen, werden Platten in der erforderlichen Dicke herausgeschnitten. Diesen wird durch Stanzen, Drehen, Fräsen usw. die gewünschte Gestalt gegeben, eventuell werden Vorsprünge, Vertiefungen und Löcher für Einlageplatten, Befestigungsschrauben und Beschlagteile vorgesehen. Hierauf wird der Gegenstand in einer passenden Form einige Zeit auf etwa 150° C erhitzt, wobei er Verzierungen, oder eine [illegible] erhalten kann. H.

Französisches Patent Nr. 422 148. Henri Dogny und Victor Henry. Verfahren zur Herstellung von Zellen enthaltenden Kautschukgegenständen. Massive Kautschukplatten werden abwechselnd mit perforierten Platten derart übereinander angeordnet, daß außen massive Wände vorhanden sind. In die durch die Perforationen gebildeten Hohlräume wird Luft oder Gas unter Druck eingelassen und das Ganze in der üblichen Weise in Formen vulkanisiert. Um zu verhindern, daß das Druckgas durch die unvulkanisierten Kautschukplatten nach außen entweicht, wendet man halbvulkanisierte Platten an. Sollen die Hohlräume ihre Gestalt unverändert beibehalten, dann ordnet man in jedem eine entsprechend gestaltete Kapsel aus gehärteter Gelatine an. H.

Französisches Patent Nr. 422 216. Jean d. Sicarde. Verfahren zur Armierung von Ebonit oder Hartkautschuk. Der Hartkautschuk erhält Einlagen aus Leder oder Filz, die Löcher besitzen, damit die Kautschuklagen sich gut mit den Einlagen verbinden. Es können auch Schnüre verwendet werden, die mit einer Guttaperchalösung imprägniert sind. H.

Amerikanische Patente Nr. 978 583 u. 978 584. Charles S. Hallon. Verfahren und Apparat zum Regenerieren von Kautschukabfällen. Die zerkleinerten Kautschukabfälle werden unter Erhitzung der Einwirkung einer Regenerierflüssigkeit und gleichzeitig der Elektrolyse unterworfen, worauf eine gründliche Reinigung erfolgt. Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Kessel 1, in dessen Heizraum 2 Dampf zirkuliert. Unten schließt sich an den Kessel ein Rohr 3 an, das nach oben in den Kessel zurückgeführt ist und in einen trichterförmigen Kanal 4 mündet, der unten durch ein von außen bewegbares Ventil 5 abgeschlossen werden kann und oben eine Zinkkathode 6 trägt, die von der als Anode dienenden Wandung des Kessels 1 sorgfältig isoliert ist. In dem Rohr 3 befindet sich eine Förderschraube 7, bei deren Umdrehung der Kesselinhalt in Richtung der Pfeile durch das Rohr 4 bewegt wird. Durch einen Stutzen, der mittels des Ventils 8 verschlossen werden kann, steht der Kessel 1 mit einem Gefäß 9 in Verbindung. In diesem befinden sich Rohre 10 mit feinen Öffnungen, durch die Dampf in das Gefäß geleitet werden kann. Ein zentrales Rohr 11 ist schwenkbar angebracht und trägt oben ein Wasserzuleitungsrohr 12, das in einen Drahtgeflechtskörper 13 mündet, der beim Drehen des Rohres 12 ringsum abgespült werden kann. Unten steht der Körper 13 mit einem unten offenen Rohr 14, das in der Bohrung 15 des Gefäßes 9 verschoben werden kann. Nachdem der Kessel 1 mit dem zerkleinerten Kautschuk und der Regenerierflüssigkeit gefüllt ist, die aus 600 Gewichtsteilen Wasser, 21 NaOH oder KOH und ein Teil $Fe_2(SO_4)_3$ auf 100 Teile Kautschuk besteht, und das Ganze auf etwa 165° C erhitzt, die Schraube 7 in Drehung versetzt und elektrischer Strom (1—10 Volt, [illegible]—1000 Amp.) zugeleitet. Nach 10—21 Stunden läßt man den Kesselinhalt in das Gefäß 9, das mit reinem heißen Wasser gefüllt ist und leitet durch die Rohre 10 Dampf durch, der die Masse in Bewegung erhält. Nach einiger Zeit wird das Rohr 11 gesenkt, sodaß die Flüssigkeit durch Körper 13 hindurch und das Rohr 14 abfließen kann. Rohr 11 wird dann wieder gehoben, durch Rohr 12, das dabei gedreht wird, frisches Wasser zugeleitet, welches gleichzeitig den Körper 13 reinigt und endlich durch Rohre 10 wieder Dampf eingelassen. Diese Reinigung wird solange fortgesetzt, bis die Regenerierflüssigkeit völlig ausgewaschen ist. Die erhaltene Masse wird durch den Auslaß 16 aus dem Gefäß 9 entfernt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 980 316. James Mende in Stoughton (Massachusetts). Maschine zum Ueberziehen von Geweben mit Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. Die Maschine besteht aus einer Anzahl von Streichwalzen 1 mit Messern 2, denen der zu überziehende Stoff 3 nacheinander zugeführt wird. Unmittelbar hinter jeder Walze 1 ist ein Heiztisch 4 angeordnet und mündet ein Rohr 5, durch das heiße Luft mittels eines Ventilators 6 auf den gestrichenen Stoff geblasen wird. Zwischen den Walzen 1 sind hochpolierte Messing- oder Kupfertrommeln 7 vorgesehen, die ebenfalls geheizt werden können. Um das Durchschlagen der Kautschukmasse durch das Gewebe bei der Herstellung der ersten Schichten zu vermeiden, wird der Stoff vor dem Auftragen der Masse über eine Anzahl von Walzen 1 und Trommeln 7 geführt, dann über Führungsrollen 8 zur Stoffwalze 9 zurück und nunmehr von neuem in die Maschine durch. Hierbei dient ein Teil der Gewebebahn selbst als Unterlage, welche hindurchtretende Masse aufnimmt. Nach dem Passieren der letzten Streichwalze 1 und Heiztrommel 7 gelangt der Stoff zu einem Kühlkalander 10 und erhält mittels der Streichvorrichtung 11 eine dünne Deckschicht von Stärkemehl. In dem Behälter 12 wird etwa überflüssige Stärke abgebürstet und der Stoff über Walzen 13 und 14 in den Vulkanisierraum 15 befördert. H.

Amerikanische Patente Nr. 982 323 und 982 324. William Webster in Canada. Maschine zur Herstellung von künstlichen Fischbeinersatzstäben aus Federkielen. Die zwischen Stäben 1—4 (Fig. 1) übereinanderliegenden Federkiele 5 werden durch die Scheiben 6, 7 einzeln dem Spaltmesser 8 zugeführt, das sie der Länge nach teilt. Die eine Kielhälfte gelangt zu einem Fasser 9, der das Federmark entfernt, die andere zum gleichen Zweck zum Fasser 10. Dann gehen sie durch Führungen 11 und 12, 13 hindurch zu einem Walzenpaar 14, 15. Da die Führungen verschieden lang sind, werden die Kielhälften gegeneinander verschoben, so daß die durch Führungen 12, 13 laufende Hälfte von der durch Führung 11 kommenden des nächsten Kieles überdeckt wird. Aus den Walzen 14, 15 tritt demgemäß das Material ununterbrochen zu einer Anzahl von Messerscheiben 16 und 17, welche abwechselnd mit Unterlagscheiben auf zwei parallelen, schnell umlaufenden Wellen sitzen und scheerenartig ineinandergreifen. Die Federkiele werden hierdurch in eine große Zahl von feinen Fasern geteilt. Diese Faserbündel werden

Fig. 1.

Fig. 2.

deren Walzen 18 und 19 (Fig. 2) einer Wickelvorrichtung 20 zugeführt, durch die ein Faden 21 um das Bündel gewickelt wird. Beim Hindurchtreten durch eine Führung 22 nimmt das Band nahezu rechteckigen Querschnitt an, wird dann mittels der Nähmaschine 25 längs durchnäht und auf einer Rolle 24 aufgewickelt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 983419. Edward C. Gaulin. Herstellung von Gummischuhen. Der mit Gummi überzogene Einlagestoff wird entweder vor oder nach dem Zuschneiden vorvulkanisiert und dann erst werden die einzelnen Schuhteile in der üblichen Weise über einen Leisten zusammengesetzt und in der Form vulkanisiert. Hierdurch wird eine erhebliche Dehnung der Schuhteile während der Pressung in der Form vermieden und eine geringe Veränderung der Natur der benutzten Gewebe erreicht. H.

Kongreſſe und Ausſtellungen.

Von der Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London.*) Wenn Christoph Columbus heute wieder auferstünde, er wäre erstaunt, in welch ausgedehntem Maße Gummi gebraucht wird. Nach dem Historiker Herrera war jener große Entdecker der erste Europäer, der diesen Stoff zu Gesicht bekam, als er sah, wie Eingeborene von Haiti mit Bällen spielten, die wie er später erfuhr, aus einer Baumhaar verfertigt waren. Seit dieser Zeit eroberte der Gummi die ganze Welt und ist überall zu finden. Vom 24. Juni bis 14. Juli sind nun auf der Internationalen Ausstellung für Gummi und verwandte Erzeugnisse in der „Royal Agricultural Hall" Wunder dieser großartigen und stets wachsenden Industrie zu sehen. Nur wenige Leute wissen wahrscheinlich, daß die Straßen mit Gummi übersät sind, und doch ist dies nach den Feststellungen eines Gelehrten Tatsache, der Staubproben von wichtigen Verkehrsadern analysiert hat. Er fand, daß 31% pulverisiertes Gestein des Straßenpflasters ist, welches durch Räder, Hufe und Stiefel allmählich abgeschabt wird; Eisenteile machen 12% des Staubes aus und 9% stammen vom Schuhleder. Wahrlich eine bemerkenswerte Entdeckung ist es, daß wir wahrscheinlich den ganzen Tag über Gummi einatmen. Ob wir jetzt wohl auf dem Wege sind, das Problem der Straßenreinigung zu lösen? Vielleicht! Könnte nicht eine Gesellschaft gebildet werden, die für die Reinhaltung der Straßen Londons zu sorgen hat und dafür das alleinige Recht erhält, den Gummi zu extrahieren? Welchen Sorgen würden dadurch die städtischen Körperschaften enthoben werden, und es würde dazu kommen, daß die verschiedenen Straßen nicht mehr wie ein See von Schlamm aussehen würden.

Pflaster aus Gummi. Seit der ersten internationalen Ausstellung für Gummiindustrie und verwandte Gebiete vom Jahre 1908 in London ist die Frage der Gummipflasterung von Sachverständigen in sorgfältige Erwägung gezogen worden und die dortige Ansicht geht dahin, daß Gummi für diesen Zweck bald verwandt werden wird. Der beständige Lärm des enormen Straßenverkehrs, der das Nervensystem des geschäftigen Londoners von heute ruiniert, wird alsdann der Vergangenheit angehören. Seit erwähnter Ausstellung sind viele erfolgreiche Versuche in dieser Richtung angestellt worden, wenngleich es auch noch gilt, einige Nebensächlichkeiten zu vervollkommnen, aber während der dazu notwendigen Zeit werden Millionen frischer Gummibäume für neues Material sorgen, die produzierenden Länder werden bedeutend mehr liefern können und das dadurch hervorgerufene Fallen der Preise des Rohmaterials wird derart sein, daß Gesellschaften in der Lage sein werden, Straßenpflaster und viele tausend andere dem Publikum heute noch unbekannte Artikel aus Gummi herzustellen. Versuche, die auf vielen unserer großen Londoner Bahnhöfe angestellt wurden, hatten großartigen Erfolg. Gummi, der dort vor einer Reihe von Jahren gelegt worden ist, ist durch den Gebrauch kaum schlechter geworden, trotzdem ein ungeheurer Verkehr darüber hinflutet. Gummi wiegt Gold auf und bald werden wir also sagen können, die Straßen Londons seien mit Gold gepflastert. An der oben erwähnten internationalen Ausstellung werden 25 Länder offiziell vertreten sein.

Künstlicher Gummi. Einen äußerst interessanten Teil der kommenden Ausstellung wird der in England hergestellte künstliche Gummi bilden, dessen Vertreter sich eine große Zukunft für ihn versprechen. Sie sind überzeugt, daß Sachverständige aus allen Teilen der Welt ihren Kunststoff aufs sorgfältigste untersuchen und prüfen werden und bringen daher nach langen Versuchen ein vorzügliches Produkt, das besonders auch deshalb Aufsehen erregen wird, als zum erstenmal auf einer öffentlichen Ausstellung etwas derartiges gezeigt wird. Die Gesellschaft erhofft sicher, daß sie imstande sein wird, Gummi zu liefern und mit dem natürlichen zu konkurrieren. Wenn sie diesen dann, und zwar zu einem Preis unter dem der Naturprodukte, so wird dies in der Gummiindustrie eine große Umwälzung hervorrufen.

Es überrascht sicher nicht, daß Amerika auf der Ausstellung am großartigsten vertreten sein wird, da nämlich eine amerikanische Firma eine vollständige Fabrik von beträchtlicher Ausdehnung ausstellen wird. Unter sachkundiger Leitung werden die Prozesse des Mischens und Vulkanisierens praktisch gezeigt werden, so daß das Publikum zum erstenmal in England Gelegenheit haben wird, einen Einblick in den verschiedenen Betrieb der Gummifabrikation zu gewinnen. Die erklärenden Personen werden englisch, französisch und deutsch sprechen können.

Offiziell werden 25 Länder auf der Ausstellung vertreten sein und es wird ein wichtiger internationaler Kongreß abgehalten werden. Protektor ist König Georg, Präsident Henry Blake, G. C. M. G. (ehemals Gouverneur von Ceylon, Bahama, Neufundland, Jamaika und Hongkong). A. Staines Manders ist der Organisator und Fräulein D. Fulton Sekretärin.

Die Ausstellung dauert vom 24. Juni bis 14. Juli 1911, also 18 Tage (Dauer ist um 3 Tage verlängert worden). Deutsch von H. K.

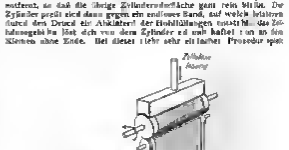
Techniſche Notizen

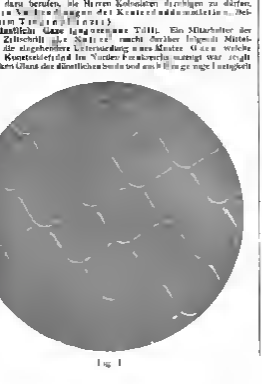
Zur Frage des synthetischen Kautschuks. Zur Frage des synthetischen Kautschuks macht Herr Dr. Gerlach-Hannover folgende Mitteilungen: Die Frage des synthetischen Kautschuks ist als solche heute ja wohl gelöst. Wenn schon nach der Lösung der synthetischen Herstellung des Indigos noch nahezu 20 Jahre nötig waren, um das Produkt in die Praxis einzuführen, so glaube ich, daß bei dem Kautschuk ebensolange, wenn nicht noch längere Zeit dazu nötig ist. Die Herstellung des Kautschuks auf synthetischem Wege bietet weitaus größere Schwierigkeiten als die Herstellung des Indigos, denn der Kautschuk ist heute noch ein Stoff, der physikalisch außerordentlich schwer zu definieren ist. Kurz und gut, der Kautschuk setzte der chemischen Untersuchung Widerstand entgegen. Man wußte wohl, daß, wenn man ihn trocken destillierte, Kohlenwasserstoffe entstanden und daß sich unter diesen Kohlenwasserstoffen Isopren befand. Es hat sich eine ganze Reihe von Chemikern bemüht, synthetischen Kautschuk herzustellen, und es soll auch in Cambridge und in Göttingen früher einmal gelungen sein. Erst nach den Harriesschen Arbeiten kam Licht in das Molekül des Kautschuks. Es hat keinen Zweck, daß ich Ihnen im einzelnen auseinandersetze, in welcher Weise Harries gearbeitet hat; jedenfalls gelang es ihm später, Kautschuk herzustellen. Es waren allerdings so minimale Quantitäten, daß man an eine Herstellung des Kautschuks auf industriellem Wege in absehbarer Zeit nicht denken konnte.

Zugleich mit Herrn Professor Harries gelang es Herrn Dr. Hofmann von den Elberfelder Farbenfabriken, synthetischen Kautschuk herzustellen. Dieses Produkt bot sehr viel Interesse und soll aus einem dem Isopren nahestehenden Produkt hergestellt sein. Durch die ungeheure Hausse, die der Kautschuk im vergangenen Jahre erfahren hat, wurde mit großem Eifer an dem Problem weitergearbeitet und es gelang schließlich den Elberfelder Farbenfabriken, größere Quantitäten des Produktes herauszubringen. Da zeigte es sich, daß der Kautschuk außerordentlich viele Brüder hat. Die Chemiker wissen, was ich damit meine. Er hat jüngere und ältere Brüder, aber sie unterscheiden sich so wie wir Menschen, die wir alle gleich oder als Individuen verschieden sind. So sind auch die Kautschuke untereinander verschieden. Den Kautschuk, den ich zunächst in Händen hatte, zeigte nicht die Eigenschaften, wie sie der natürliche hat, er konnte sich z. B. mit Schwefel nicht vertragen und hatte ein etwas lederartiges Aussehen. Diese Tatsache ist so

---

*) Am 11. Mai fand in der London Chamber of Commerce eine Komitee-Sitzung statt, in welcher beschlossen wurde, die deutschen Führer der Fabrikanten, Chemiker und Sachverständigen der Gummiindustrie einzuladen, an dem vom 3. Juli an unter dem Vorsitz von Sir Henry Blake stattfindenden Internationalen Rubber-Congress teilzunehmen.





sich ein weiter nicht wunderbar, da es eine ganze Reihe Kautschuke gibt, die sich schlecht oder gar nicht vulkanisieren und erst durch allerlei Manipulationen gezwungen werden, sich mit dem Schwefel zu verbinden. Es wurde ein [illegible] versucht und bald zeigte man uns einen Bruder, der sich mit dem Schwefel schon etwas besser verband. Aber [illegible] waren seine Eigenschaften noch nicht so, wie man sie an einen Kautschuk stellen muß, es fehlte ihm vor allen Dingen die notwendige Elastizität. Durch diese Mißerfolge ließen sich aber die Chemiker nicht abschrecken und schließlich wurde uns ein dritter Bruder gezeigt, der die Eigenschaften hatte, die wir an einen Kautschuk stellen, er vulkanisierte. Ich war erstaunt, als man mir eines Tages eine [illegible] Menge davon brachte. Während der Verarbeitung verhielt sich dieses Produkt z. B. auf der Mischwalze tadellos, und Sie können sich die Herzensfreude des Chemikers und der Gummifabrikanten in diesem Augenblicke ausmalen.

Nun kommt die Frage, ob der Kautschuk, den die Elberfelder Farbenfabriken gefunden haben, auch praktisch in großen Quantitäten herzustellen ist und ob der synthetische Kautschuk eine Gefahr für den natürlichen bildet. Wie gesagt, das neue Produkt ist wohl vulkanisierbar, besitzt Elastizität und mag vielleicht auch nicht ganz der richtige Bruder sein. Aber [illegible] ist das Material jedenfalls. Auch der Preis ist gar nicht so hoch, aber die Frage, ob es möglich ist, später größere Quantitäten von diesem synthetischen Kautschuk in den Handel zu bringen und so kaufmännisch zu verwerten, daß der wilde oder Plantagenkautschuk die Konkurrenz des synthetischen zu fürchten braucht, ist nicht einfach zu beantworten. Das Rohmaterial, aus dem der künstliche Kautschuk gemacht wird, muß auch erst synthetisch hergestellt werden und nach dem Stande der Dinge kommen nur wenige chemische Fabriken in Frage, die solche Riesenaufgaben mit Erfolg lösen können. Aber in den Handel kommen wird der künstliche Kautschuk, das ist sicher. Dabei kommt aber nicht allein der Chemiker in Frage, sondern auch der kluge Kaufmann, und der kluge Kaufmann wird sich schwer hüten, so viel künstlichen Kautschuk herzustellen, bis er sich sein eigenes Material entwertet. Er wird seinen künstlichen Kautschuk nur in gewissen Mengen in den Handel bringen und ihn zu denselben Preisen verkaufen wollen, wie den natürlichen Kautschuk, sonst würde er keinen Nutzen haben. Die Preisfrage wird sich von selbst regeln, jedenfalls aber muß der künstliche Kautschuk noch billiger werden, um dem natürlichen ernstlich Konkurrenz machen zu können. Das ist das Wenige, was ich Ihnen über synthetischen Kautschuk sagen konnte. Die vielen Menschen, die sogenannten synthetischen oder künstlichen Kautschuk auf den Markt bringen, haben meistens keine Ahnung. Heute erst kam ein Herr zu mir, der mir künstlichen Kautschuk zeigen wollte. Und was war es? [illegible]

Zum Schluß glaube ich, Ihnen noch einmal sagen zu müssen, daß der künstliche Kautschuk [illegible] zum Schaden unseres angebauten oder wilden Kautschuks. Ich stehe mit den Herren aus der chemischen Industrie in Verbindung und glaubte mich deshalb dazu berufen, die Herren Kolonisten beruhigen zu dürfen. (Aus den Verhandlungen der Kautschukkommission. Beiheft 3 zum Tropenpflanzer.)

Künstliche Gaze (gegossener Tüll). Ein Mitarbeiter der Pariser Zeitschrift „La Nature“ macht darüber folgende Mitteilungen: die eingehendere Untersuchung eines Musters Gaze, welche in einer Kunstseidefabrik im Norden Frankreichs erzeugt war, zeigt den starken Glanz der künstlichen Seide und auch die ganze innige Einheitlichkeit im frischen Zustande; unter der Lupe war auch die besondere Eigentümlichkeit der Kunstgaze zu erkennen, nicht aus einzelnen verwobenen bzw. durchkreuzten Fäden, sondern aus einer Masse zu bestehen. (Figur 1). — An jedem Winkel der sechseckigen Maschen sind die das Netz bildenden Fäden zu einem [illegible] Gebilde von gleicher Dicke verbunden. (Fig. 2) — Es handelt sich also um einen wirklichen Kunststoff, wie ein solcher bisher — trotz zahlreicher früherer Patente — nicht auf den Markt gebracht worden war. Die Herstellung der neuen künstlichen Gaze (gegossenen Tülls) sei nachstehend genauer beschrieben: Das die Gaze bildende Netz wird mittels eines Metallzylinders geformt, auf dessen Umfang entsprechend sich durchkreuzende Linien eingraviert sind; der Zylinder geht drehend an einem die Zelluloselösung enthaltenden Behälter vorüber — Fig. 3 —, so daß die eingravierten Hohlrinnen sich mit der Lösung füllen; die plastische Masse darf nur in den Hohlrinnen bleiben, ein Ueberschuß wird durch Abstreichmesser und Säuberungsbürsten entfernt, so daß die übrige Zylinderoberfläche ganz rein bleibt. Der Zylinder preßt sich dann gegen ein endloses Band, auf welchem [illegible] durch den Druck ein Abklatsch der Hohlfüllungen entsteht; das Zellulosegebilde löst sich von dem Zylinder ab und haftet nun an dem Riemen ohne Ende. Bei dieser scheinbar sehr einfachen Prozedur spielt die Beschaffenheit der aufnehmenden Oberfläche eine gewisse Rolle; ferner muß man bei Beginn der Umdrehung die Loslösung und Übertragung sorgfältig in Gang setzen, um eine regelmäßige Bildung (ohne teilweises Zerreißen) zu bewirken; die Viskosität der Lösung, Temperatur etc. etc. spielen ebenfalls eine große Rolle.

Fig. 2.

Zellulose lösung
Koagulations bad
Fig. 3

Fig. 1

Die übertragene Gaze ist (infolge einer teilweisen Verdunstung des Lösungsmittels) zwar etwas widerstandsfähiger als die ursprüngliche Masse, aber immerhin noch äußerst zerbrechlich; durch ein Gerinnbad wird sie dann in einen festeren Zustand gebracht. Auf Einzelheiten der Bildung der Zellulose [illegible] (bzw. Fixierung, Denitrierung, Unentzündlichmachen) sei hier nicht näher eingegangen, da hier grundsätzlich kein Unterschied gegenüber der Kunstseidefabrikation besteht.

Die künstliche Gaze wird zum Schluß von dem Uebertragungsband losgelöst, zur Erhöhung der Festigkeit mit Formaldehyd behandelt und dann getrocknet. Das Verfahren ist sehr interessant und gibt zufriedenstellende Resultate; doch bleibt seine Anwendung auf Gaze und Tüll beschränkt. Dichte Gewebe kann man auf diese Weise nicht herstellen. Letzteres könnte vielleicht durch ein noch in Ausarbeitung begriffenes neues Verfahren erzielt werden. Da sich aber auch dieses noch im Versuchsstadium befindet, [illegible] wenn man Zelluloselösungen sich selbst überläßt, so erhält man sehr empfindliche Stoffe zum Filtern, die sich von selbst in der [illegible] Masse gebildet haben; eine praktische Bedeutung dürfte diese Sache noch nicht [illegible].

(Deutsch von E. St[illegible]

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem **Kautschuk**, **Guttapercha** usw sowie Ersatzstoffen, von **Zellhorn** (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

mit Unterstützung von Dr Paul Alexander (Berlin), Dr L H Baekeland (Yonkers, N Y), Professor Dr M. Bamberger (Wien), Dr Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr E. Brunnert (Dornach i E), Dr Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr Arthur Eichengrün (Berlin) Dr H Fuchs (Berlin) Dozent Ing Baumeister M Gerstmayer (Berlin) Geh Reg Rat Professor Dr Harries (Kiel) Professor Dr Alois Herzog (Sorau), Professor Dr F W Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Possad), Professor Dr A. Junghahn (Berlin) Regierungsrat Dr O Kausch (Berlin) Dr A Klein (Pest), Arthur D Little (Boston, Mass) Dr Graf H Luxburg (Stettin), Dr J Marcusson (Berlin), Professor Dr W. Massot (Krefeld), Dr Carl Piest (Hanau), Professor Dr Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr Karl Süvern (Berlin) Dr W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg Rat Professor Dr H Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr Richard Escales (München).

1. Juni 1911	Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal (1. u. 15.) Bezugspreis halbj. für Deutsches Reich u. Oesterr.-Ung. M 10, Ausland M 10 [illegible] Anzeigenpr. 40 Pfg. für die viergesp. Petitzeile [illegible] Zusend. für die Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; für Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	1. Jahrgang Nr 11

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Herstellung von Zelluloidlacken.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr M Schall in Halensee.

Eins der wertvollsten Hilfsmittel zur Schaffung von Schutzüberzügen für die Oberfläche metallischer Kunstgegenstände von Zeichnungen Kunstblättern und Landkarten usw ist der Zelluloidlack der auch in der Elektrotechnik als Isolationsmaterial eine weit verbreitete Anwendung findet Weiter dienen derartige Lacke zum Wasserdichtmachen von Papier und Geweben aller Art zur Fabrikation von Lederimitationen insbesondere von Kunstledertapeten Das Auftragen des Zelluloidlackes auf die zu überziehenden bezw zu imprägnierenden Gegenstände das sogen **Zaponieren** erfolgt entweder durch Anstreichen mittels eines dicken weichen Haarpinsels oder durch langsames Eintauchen der betreffenden Gegenstände die vollkommen trocken, fettfrei und sauber sein müssen in die Lacklösung Die Lackschicht beeinflußt das Aussehen (Politur und Glanz) des zaponierten Gegenstandes in keiner Weise da er völlig unsichtbar ist Als Material zur Herstellung dieser Lacke kommt **Kollodium** (Nitrozellulose Schießbaumwolle *Pyroxylin*) und die mit Kampfer behandelte Nitrozellulose das Zelluloid in Betracht die eventuell mit Pflanzen oder Anilinfarbstoffen versetzt werden können und in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden Die Zahl dieser Lösungsmittel und die Art ihrer Herstellung und Behandlung ist nun überaus mannigfaltig wie wir im nachfolgenden näher sehen werden Haupterfordernisse die an ein gutes Nitrozellulose oder Zelluloidlösungsmittel gestellt werden, sind blankes farbloses Aussehen Wasserfreiheit neutraler Charakter möglichst schwacher Geruch gute Verdunstungsgeschwindigkeit und dergl mehr

Henry Foekes in Birmingham stellt gemäß D R P 10210 Kl. 39 einen Zelluloidlack her indem er Zelluloid entweder in **Tetrachlorkohlenstoff und Kampfer** allein oder mit anderen Lösungsmitteln versetzt löst oder aber an Stelle dessen **Schwefelkohlenstoff und Kampfer** als Lösungsmittel benutzt Auch Kampfer bei Schmelzhitze dem eventuell Stoffe die die Schmelztemperatur zu erniedrigen vermögen zugesetzt sind kann als Lösungsmittel benutzt werden Durch Auflösen von **Kampfer in schwefliger Säure**, oder in **Benzol**, oder in **Terpentin**, wird ebenfalls ein geeignetes Zelluloidlösungsmittel erhalten Weiter schlägt **Parker** vor Nitrozellulose mit **Alkohol Aether** oder anderen flüssigen Lösemitteln zu besprengen bezw darin einzutauchen und dann der Hitze und dem Druck auszusetzen Als Zusatz zu den so hergestellten Lacken können verwendet werden Gummi Harze Pigmentfarben Metallbronzen usw auch Schellack und Rizinusöl können den Lösungen beigemischt werden Die Pigmentfarben werden zweckmäßig der Nitrozellulose vor der Auflösung zugesetzt

Um einen höchst zähen und haltbaren gegen atmosphärische Einflüsse oder dergl widerstandsfähigen Ueberzug dessen Glanz nicht verschwindet herzustellen schlägt **J Mayer** in Nippes Köln im D R P 12778 Kl 22 vor dem farblosen Kollodium **ätherische Oele** wie Melissengeist Lavendelöl Nelkenöl oder dergl zuzusetzen

Dr **E Tschentschner** in Tiefurt bei Weimar will gemäß D R P 14625 Kl 22 einen schnell trocknenden Lack von hohem Glanz und großer Festigkeit dadurch erhalten daß er dem **Kollodium Benzoe** zusetzt.

Eine **Holzpolitur** wird nach **Ad. Meisner** in Berlin (D R P 27089 Kl 22) erhalten, indem man eine spirituose **Schellacklösung** mit einer **Aether-Alkohollösung von Kollodium und Kampfer** innig vermischt und hierzu ein Oel aus **Kampfer Rosmarin und Leinöl** zusetzt Zum Auspolieren benutzt man eine verdünnte Lösung von Benzoe in Spiritus.

Um ein für die Herstellung von Zelluloidmassen geeignetes schwammförmiges oder poröses Zelluloid zu gewinnen, wird nach dem der **Compagnie générale de Chromolithie** in Paris erteilten D R P 27031 Kl 39 das noch feuchte frisch bereitete Zelluloid der Einwirkung eines Vakuums ausgesetzt so daß durch starke Verdunstung des Kampfers und Alkohols der Masse darin Blasenbildung auftritt Ein derartig aufgeblähtes **Zelluloid** wird mit **denaturiertem Alkohol Essigäther, Schwefeläther Rizinusöl essigsaurem Amyl** und Eisessig behandelt. Der Firnis muß warm (bei 35—40° C) aufgetragen

Google

werden, da es sonst leicht bleicht. Bei kaltem Auftragen ist ein größerer Zusatz von Eisessig und essigsaurem Amyl erforderlich.

M. P. Emile Gérard in Paris schlägt gemäß D. R. P. 40373 Kl. 22 zur Herstellung eines Zelluloidlackes vor, einerseits Gelatine, andererseits Trinitrozellulose in Eisessig zu lösen und beide Lösungen unter Zusatz von Chlorkalzium, Glyzerin, Kleber, Honig, Fetten oder Gummilack zu mischen.

Um einen besonders feinen Glanz unter Erhaltung der Naturfarbe und des Kornes eines Holzes beim Auftragen eines Lackes auf dasselbe zu erzielen, werden nach D. R. P. 66199 Kl. 22 (Byron Benjamin Goldsmith in New-York) zunächst eine oder mehrere Schichten von Pyroxylin, dann eine oder mehrere Lagen eines Glanz gebenden Harzlackes, endlich auf die Harzschicht als Schutzhülle ein Lack aufgetragen, der entweder wieder reines Pyroxylin oder dasselbe mit geringen Harzmengen gemischt enthält.

Die Pyroxylin-Kampfermassen (Pyralin, Xylonit, Zelluloid) weisen neben ihren wertvollen Eigenschaften den Nachteil auf, daß sie einen unerträglichen Kampfergeruch besitzen, und daß durch die Flüchtigkeit des Kampfers Fabrikationsschwierigkeiten entstehen. Um diese Uebelstände zu beseitigen, empfiehlt Robert Charles Schüpphaus in Brooklyn im D. R. P. 80776 Kl. 39 Pyroxylin mit geschmolzenen oder gelösten Säurederivaten der aromatischen Amine oder deren Substitutionsprodukten allein oder unter Zusatz von Kampfer eventuell unter Druck und bei höherer Temperatur zu behandeln; am besten geeignet sind die Acettoluide, besonders eine Mischung der Ortho- und Paraverbindung. Das erhaltene Gemenge wird zur Bereitung des Firnis in einer genügenden Menge Holzgeist oder Azeton oder eines Gemisches beider mit oder ohne Zusatz von Butyl- oder Amylazetat gelöst.

Um die Herstellung eines wetterfesten Ueberzuges für Gemälde, besonders für Glasmalerei-Imitationen, handelt es sich bei dem in Patentschrift 86740 Kl. 22 von Ernst Emil Pilz i. F. Gebr. Pilz in Schlettau i. S. beschriebenen Zelluloidlack. Dieser Lack wird bereitet, indem man eine Lösung von Kampfer in terpentinhaltigem Alkohol mit Eisessig und Methylalkohol befeuchtete Kollodiumwolle aufgelöst wird.

H. Flemming in Kalk bei Cöln schlägt im D. R. P. 91819 Kl. 22 vor, als Lösemittel für Nitrozellulose bei der Zelluloidlackfabrikation an Stelle von Aetheralkohol, Azeton, Amylazetat und dergl., die teils geringes Lösungsvermögen, teils einen penetranten Geruch oder große Feuergefährlichkeit aufweisen, die Chlorhydrine des Glyzerins zu benutzen.

Theodor Schlumberger in Mülhausen i. E. (vergl. D. R. P. 93009 Kl. 22) machte die Beobachtung, daß schon ziemlich verdünnte alkoholische Lösungen verschiedener Salze die Eigenschaft haben, Kollodiumwolle in großer Menge zu lösen, ohne daß auch nur der geringste Zusatz von Aether erforderlich wäre; als vornehmlich in Frage kommende Salze nennt er die Chloride (Chlorammonium, Chlorkalzium, Chlormagnesium, Chloraluminium und Chlorzink), Laktate (Natriumlaktat), Acetate (Kaliumazetat, Ammoniumazetat). Er schlägt daher vor, derartige alkoholische Salzlösungen an Stelle der sonst gebräuchlichen Lösungsmittel, die feuergefährlich, explosiv und gesundheitsschädlich sind, bei der Zelluloidfabrikation zu verwenden.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, an Stelle der Nitroverbindungen der Zellulose die azidylierten Zelluloseester bei der Lackfabrikation zu verwenden, die sich gern besonders als wasserdichte Ueberzüge eignen und ein hohes Isoliervermögen besitzen. Die Zahl der Lösungsmittel für diese Körpergruppe ist aber sehr beschränkt, hauptsächlich kommt hierfür nur Chloroform in Frage. Dr. Leonh. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz, fand nun (D. R. P. 175379 Kl. 22h, britische Patentschrift 6751 v. J. 1905, österreichische Patentschrift 29019 und französische Patentschrift 350897), daß Acetylentetrachlorid für sich oder in Mischung mit anderen Lösungsmitteln, auch solchen, welche allein azidylierte Zellulose nicht aufzunehmen vermögen, z. B. Alkohol, als Lösemittel besonders geeignet ist.

Ein gemeinsames Lösungsmittel für Acetylzellulosen und Nitrozellulosen ermittelte Emil Fischer in Schöneberg-Berlin in dem Nitromethan (vergl. D. R. P. 201907 Kl. 22h), das sich durch sehr große Beständigkeit und Indifferenz, ferner durch den niedrigen Siedepunkt (101° C), geringe Brennbarkeit und erheblich günstigeres Lösungsvermögen vor den übrigen gemeinsamen Lösemitteln auszeichnet. Die beim Verdunsten des Nitromethans aus Zelluloseazetat-Zellulosenitratlösungen hinterbleibenden Schichten sind stets sehr hart, durchsichtig, glänzend und haften mit großer Festigkeit.

Tauchlacke mit selbständiger Deckkraft will Dr. H. Zwick in Neustadt a. d. Haardt gemäß D. R. P. 211520 Kl. 22h herstellen, indem er sowohl Lösungen von nitrierten Zellulosen in bestimmten Mengen mehrerer gleichzeitig verwendeter Lösungsmittel von verschiedenem Verdunstungs- und Lösungsvermögen als auch Lösungen von Gemischen nitrierter Zellulose mit anderen in Wasser nicht löslichen Kolloiden, wie Harzen oder Balsamen, in einem oder auch in mehreren Lösungsmitteln noch Wasser, eventuell auch noch Fette und Oele zusetzt. Durch Zusatz von Farbstofflösungen zum Lacke kann diesem jede gewünschte Färbung erteilt werden; beispielsweise bereitet man einen solchen Lack aus 100 g Kollodium, 1000 g Aether, 200 g 96proz. Sprit, 200 g Azeton, 40 g Leinöl und 75 g Wasser.

Gemäß D. R. P. 211573 Kl. 22h (Zusatzpatent zu D. R. P. 211520 Kl. 22h) kann man an Stelle der im Hauptpatent angewendeten nitrierten Zellulosen auch aliphatische Säureester der Zellulose oder Gemenge derselben mit nitrierter Zellulose verwenden.

Um die gesundheitsschädlichen Folgen, die das Arbeiten mit Zelluloidlacken wegen der dabei benutzten Lösungsmittel (Amylalkohol, Amylazetat und dergl.) mit sich bringt, zu beheben, schlägt Boris Gr. [illegible] in Lausanne (Schweiz) im D. R. P. 216307 Kl. 22h (vergl. auch französische Patentschrift 407862) vor, die Nitrozellulose oder dergl. mit Luft, Sauerstoff, Ozon oder dergl. zu behandeln, wodurch deren Brennbarkeit herabgemindert und ihre Löslichkeit in solchen Lösungsmitteln herbeigeführt wird, die weniger gesundheitsschädliche Dämpfe entwickeln, z. B. in Alkohol. Zur weiteren Herabsetzung der Brennbarkeit derartiger Lacke setzt man ihnen vorteilhaft Milchsäure oder Milchsäureverbindungen zu, z. B. Strontiumlaktat; zur Erhöhung der Elastizität empfiehlt es sich, Rizinusöl, Balsame, Glyzerin und dergl. mehr beizumischen.

Zur Herstellung eines Gold-, Silber- oder Bronzelackes mischt A. & W. Gill in Aberdeen (vergl. britische Patentschrift 22610 v. J. 1891) die betreffenden Metalle in staubförmigem Zustand innig mit einer Kollodiumlösung.

Fred Crane in Bloomfield, New Jersey, U. S. A., bereitet nach britischer Patentschrift 6540 v. J. 1891 einen Zelluloidlack, indem er Azeton oder höhere Ketone mit Nitrozellulose mischt und mit einem

Digitized by Google

Gemisch von Methylalkohol bezw. Azeton und Amylazetat und Benzin als Lösungsmittel versetzt.

Einen luftbeständigen Bronzelack erhält man nach britischer Patentschrift 3557 v. J. 1893 (Ferl in Berlin) durch Beimischen von Bronzepulver zu einer Lösung von Nitrozellulose in Azetessigester und Amylazetat, dem Dammarharz zugesetzt ist.

Leonhard Paget in Newark, New-Jersey, U. S. A. schlägt in seinem britischen Patent 7784 v. J. 1893 zur Herstellung eines Zelluloidlackes vor, Methylalkohol, Amylalkohol und Benzin miteinander zu mischen, das Gemisch zu entwässern und danach mit Essigsäure zu destillieren und in dem so gewonnenen Destillat Nitrozellulose zu lösen. An Stelle des Amylalkohols kann auch Aethylalkohol und für das Benzin kann Terpentin oder Benzol verwendet werden.

Einen insbesondere in der Porzellanmalerei verwendbaren Zelluloidlack stellt Joh. Lochschmidt in Glogau her (vergl. britische Patentschrift 7676 v. J. 1900) aus einer Kollodiumlösung, der Terpentin und Glyzerin zugesetzt wird, um mit dessen Hilfe in einfacher Weise Goldfarbe aufzubringen.

Zur Herstellung eines hochglänzenden und transparenten Zelluloidlackes für Papier schlägt Kremer & von Elsberg in Cöln (vergl. britische Patentschrift 26601 v. J. 1905) vor, eine Nitrozellulose- oder Kollodiumlösung mit Chlorhydrinen (z. B. Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin) und mit einem der Derivate aromatischer Sulfosäuren (z. B. p-Toluolsulfochlorid) gehörig zu mischen und in dünner Schicht auf das Papier aufzubringen.

Um einen dauerhaften, nicht spröden Lack aus Azetylzellulose herzustellen, setzt Dr. L. Lederer in Sulzbach-Oberpfalz (vergl. britische Patentschrift 6945 v. J. 1909) zu einer Lösung derselben geringe Mengen eines organischen Säureesters, eines Phenols oder eines homologen oder kernsubstituierten Derivates dieser Körper (z. B. Resorzindiazetat) zu.

Dr. Arthur Eichengrün in Berlin erhält einen für Papier, Faserstoffe und Leder geeigneten Zelluloidlack gemäß britischer Patentschrift 4955 v. J. 1910, indem er Azetylzellulose auf matte, biegsame Fäden aus Metall, Gummi, Kunstleder usw. spritzt, trocknen läßt und danach chlort.

Um den verschiedensten Gegenständen, z. B. Leder und Golfkugeln, einen metallisch glänzenden Ueberzug zu geben, schlagen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld vor (vergl. schweizerische Patentschrift 48975), zu einer Lösung von Zelluloseazetaten fein verteiltes Metall (z. B. Metallbronzen oder Metallpulver) zu geben und eventuell noch einen Pigmentträger oder einen Farbstoff beizumischen und mit einem derartigen Lack die betreffenden Gegenstände zu überziehen.

Arthur Goldscheider in Paris will nach österreichischer Patentschrift 7052 einen durchscheinenden oder undurchsichtigen Lack herstellen, indem er Japanlack, Schwefeläther, 90prozent. Methylazetat und Schießbaumwolle mischt, eventuell noch Farbstoffe zusetzt und das Ganze in Platten trocknen läßt, um diese auf beliebigen Unterlagen (Metall, Holz, Papier, Terrakotta und dergl.) zu befestigen.

Jean Baptiste G. Bonnaud in Ostende gewinnt einen recht elastischen Nitrozelluloselack gemäß österreichischer Patentschrift 27602, indem er eine Nitrozelluloselösung mit einer erkalteten Lösung von Kopalharz in Rizinusöl, dem Bleizucker, Bleiglätte und Zinkvitriol zugesetzt werden können, vermischt.

Einen besonders für Textilprodukte, Papier und Leder geeigneten Zelluloidlack stellt Walter Field in Milburn, Essex, U. S. A. nach amerikanischer Patentschrift 491880 her, indem er Pyroxylin oder Nitrozellulose in einem Gemisch von Amylazetat und Benzin (1:1) löst und allmählich ein oxydiertes nicht trocknendes Oel, das zur Gruppe der Glyzyläther der ungesättigten Fettsäuren gehört, wie z. B. Olivenöl, Baumwollsaatöl, zusetzt; die Oxydation dieses Oeles wird durch Hindurchblasen von Luft bei etwa 200° C bewirkt.

Eine Reihe von amerikanischen Patenten betreffend die Herstellung von Zelluloidlacken ließ sich Leonhard Paget in New-York, U. S. A., erteilen. So betrifft die amerikanische Patentschrift 494790 die Darstellung eines Lösungsmittels für Pyroxylin. Ein Gemisch von zwei oder mehreren primären Alkoholen wird mit Schwefelsäure oder dergl. destilliert und der übergehende Mischäther mit Essigsäure oder einer Mischung von Schwefelsäure und Salizylsäure behandelt. Das hierbei entstehende Destillat ist ein sehr starkes Lösungsmittel für Pyroxylin. Zu demselben Resultat gelangt man nach amerikanischer Patentschrift 494791, wenn man die Destillation des primären Alkoholgemisches mit Schwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure vornimmt.

Andere wertvolle Lösungsmittel erhält man gemäß amerikanischer Patentschrift 494793 durch Destillation eines Gemisches von Holzgeist, Fuselöl und Schwefelsäure, dem eventuell noch Rohspiritus zugesetzt sein kann.

Weiter kann man zur Herstellung von Lösungsmitteln für das Pyroxylin nach der amerikanischen Patentschrift 495263 Methylalkohol, Amylalkohol und Benzin miteinander mischen, das Gemisch mittels Chlorkalzium oder einem anderen geeigneten Mittel entwässern und darauf mit Essigsäure (3:1) destillieren; an Stelle des Benzins kann man auch mit gleich gutem Erfolge Terpentinöl oder Benzol verwenden.

Leonhard Paget fand ferner (vergl. amerikanische Patentschrift 507749), daß Substanzen wie Terpentinöl, Kampferöl, Kümmelsamenöl, Azetyl, Amyläther, Fuselöl u. a., die ein schlechtes Lösungsmittel für Pyroxylin sind, bezw. schlecht trocknende Lacke liefern, diese schlechten Eigenschaften verlieren, sobald sie mit Ozon zweckmäßig bis zur Sättigung behandelt werden.

Eine weitere Gruppe von Lösungsmitteln für das Pyroxylin bezw. Methoden zu ihrer Herstellung lernen wir aus den Charles L. Borgmeyer in Rahway, New Jersey, U. S. A. erteilten amerikanischen Patenten 502546, 502547, 502931, 503401, 503402, 504903 und 507964 kennen. Zitronengrasöl (Oleum andropogon citrati), dem als Verdünnungsmittel z. B. Rohspiritus, Amylazetat, Fuselöl, Methylalkohol oder ein anderes Lösungs- oder Nichtlösungsmittel für Pyroxylin zugesetzt werden kann, dient gemäß amerikanischer Patentschrift 502546 als Lösemittel. Zedernblätteröl, dem dieselben Verdünnungsmittel wie dem Zitronenöl zugemischt werden, findet nach amerikanischer Patentschrift 502547 Verwendung; nach amerikanischer Patentschrift 502921 soll synthetisches — (nicht das natürliche) — Kassiaöl (Zimtkassiaöl) in gleicher Weise verdünnt wie die vorigen Oele ein hervorragendes Lösungsmittel für das Pyroxylin bilden. Während Kümmelsamenöl ein mehr latentes Lösungsmittel liefert, gibt Kümmelspreuöl in alkoholischer Lösung ein sehr wirksames Lösungsagenz für Pyroxylin; an Stelle dessen können auch Schierlingöl, Wermutöl, Sadebaumöl, Sprossenfichtenöl oder Kajeputöl in alko-

Digitized by Google

holischer Lösung benutzt werden (vergl. amerikanische Patentschrift 503401). Weitere wertvolle Lösungsmittel stellen die alkoholischen Lösungen des Sandelholzöles, Kubebenpfefferöl, Ingweröl, Lorbeeröl, Gewürznelkenknospenöl, Zitronellaöl dar (vergl. amerikanische Patentschrift 503402). Künstliches Pfefferminzöl, das durch Destillation der Kräuter Mentha pulegium und Mentha crispa mit Zitronenschalen erhalten wird, künstliches Rainfarnöl, beide in Fuselöl oder Rohspiritus gelöst, ferner alkoholische Lösungen von künstlichem rotem Thymianöl oder Sassafrasöl sind nach amerikanischer Patentschrift 504905 geeignete Pyroxylinlösungsmittel.

Einen speziell für Metallanstriche benutzbaren Zelluloidlack stellt Borgmeyer nach der amerikanischen Patentschrift 507964 her aus einer Mischung von Azetessigsäure Amylester, ozonisiertem Fuselöl, Holzgeist und Benzin.

Die Celluloid Manufacturing Company of New York N. Y. gibt in der amerikanischen Patentschrift 510617 folgende Herstellungsmethode für Zelluloidlacke an: Pyroxylin wird mit Phenylazetamid (Azetanilid) gemischt und in Aceton oder Methylalkohol gelöst, die Lösung wird gehörig durchgerührt und einige Stunden stehen gelassen, wobei sich eine Lösung von solcher Konsistenz abscheidet, daß man sie auf Glas oder andere Oberflächen als Schutzschicht auftragen kann. Der Lösung können färbende Stoffe beigemischt werden.

G. O. Zeller in Rahwey, New Jersey, U. S. A. unterwirft zur Herstellung von Zelluloidlacken Aldehyde der Einwirkung organischer Säuren, sowohl solcher der Fettreihe wie aromatischen Reihe in Gegenwart von Oxydationsmitteln und benutzt das erhaltene Produkt als Lösungsmittel für Pyroxylin. An Stelle dessen kann man auch Pyroxylin in einem primären Alkohol z. B. Amylalkohol lösen und in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Mangansuperoxyd) mit einer organischen Säure behandeln (vergl. amerikanische Patentschrift 518386).

Statt dessen kann man gemäß amerikanischer Patentschrift 518387 desselben Erfinders auch so verfahren, daß man auf ein Gemisch von zwei oder mehr Alkoholen (sowohl primären wie sekundären und tertiären) in Gegenwart von Oxydationsmitteln organische Säuren einwirken läßt; z. B. läßt man auf ein Gemisch von Amyl- und Butylalkohol eine Mischung von Ameisen- und Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd einwirken und reinigt und wäscht das Destillationsprodukt, das ein vorzügliches Lösungsmittel für Pyroxylin darstellt.

In der amerikanischen Patentschrift 518388 schlägt Zeller vor, ein Gemisch eines oder mehrerer Alkohole mit Benzin und organischen Säuren in Anwesenheit eines Oxydationsmittels der Destillation zu unterwerfen, zu waschen und zu reinigen; an Stelle des Benzins kann auch Benzol, Terpentin oder Petroleum verwendet werden. Das Destillat dient dann als Lösungsmittel für das Pyroxylin.

Ferner will G. O. Zeller gemäß amerikanischer Patentschrift 555596 ein geeignetes Lösungsmittel für Schießbaumwolle, die als Lack benutzt werden soll, gewinnen, indem er eine Mischung eines oder mehrerer Alkohole mit Benzin und einer organischen Säure der Einwirkung von Salzsäure unterwirft; z. B. löst oder suspendiert man in einem Alkohol-Benzingemisch Kalziumchlorid oder dergleichen, setzt Ameisensäure oder Essigsäure hinzu und destilliert diese Mischung.

Schließlich hat Gustav Mirbeelir in Albany, New York, U. S. A. zur Darstellung eines Zelluloidlackes in der amerikanischen Patentschrift 556017 den Vorschlag gemacht, Schießbaumwolle in Methylalkohol zu lösen, der Methyläther enthält; ebenso kann man mit Zelluloid verfahren.

M. L. L. Bétheey et Société Mythil Rose et Cie in Frankreich wollen nach französischer Patentschrift 340622 einen Isolationslack für elektrische Zwecke herstellen, indem sie Nitrocellulose und eine Chlorkalziumlösung in Amylazetat lösen, Schwefeläther von 65° und denaturierten Spiritus hinzusetzen und schließlich noch pulverisierten Talk, Asbest oder Marienglas beimischen. An Stelle des Amylazetats können auch Aceton, Azetessigsäure, Alkoholäther als Lösungsmittel benutzt werden.

Einen durchscheinenden oder undurchsichtigen Zelluloidlack kann man nach französischer Patentschrift 361954 (Société A. Perot & Cie in Frankreich) erhalten, indem man Amylazetat und denaturierten Spiritus mit Rizinusöl mischt und Zelluloid zusetzt.

Die Färberei der Kunstseide.

Von Dr. R. Loewenthal in Frankfurt a. M.

Die schnelle Einbürgerung der Kunstseide in die Industrie ist nicht zum wenigsten durch die Einfachheit und Leichtigkeit, mit der sie zu färben ist, ermöglicht und gefördert worden.

Im Anfange, als man es noch mit einem unvollkommenen, sehr wasserempfindlichen Produkt zu tun hatte, hat man zwar geglaubt, daß die fertige Ware den nassen Färbeprozeß nicht aushalten könne und deswegen die zu verspinnende Masse durch Zusatz von Farbstoffen gefärbt werden müsse. Aber diese Annahme, welche die Herstellung und Verwendung farbiger Kunstseide ungeheuer erschwert hätte, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Die Kunstseide gelangte bald nach den ersten Herstellungsversuchen in einer Beschaffenheit auf den Markt, welche das Färben in wässerigen Bädern ermöglichte, und heute wird Kunstseide in jedem gewünschten Farbton anstandslos und ohne Schwierigkeit in größten Mengen von zahlreichen Färbereien gefärbt.

Im Handel befinden sich jetzt nur drei Haupttypen von Kunstseide: 1. Chardonnet- oder Nitroseide (aus Nitrocellulose, nach ihrer Herkunft auch als Frankfurter, Besançon-, Tubize- oder Ungarische Seide bezeichnet), 2. Glanzstoff (aus Zellulose, die in Kupferoxyd-Ammoniak gelöst ist, hergestellt) und 3. Viskose-Seide (aus Viskose oder Zellulose-Xanthogenat bereitet). Auf diese drei kann sich die Besprechung des Färbens beschränken. Die vielgenannte Azetat-Seide ist noch kein regelmäßiges Handelsprodukt, und die Versuche, aus tierischen Stoffen wie Gelatine oder Kasein Kunstseiden herzustellen, die der natürlichen Seide noch ähnlicher als die Zellulosekunstseiden wären, sind bisher ohne praktischen Erfolg gewesen, so daß sie für die Färberei einstweilen noch ohne Bedeutung sind.

Neben den eigentlichen Kunstseiden werden verschiedene andere gröbere Fabrikate aus den gleichen Materialien hergestellt, die als Ersatz von Men

Digitized by Google

schenhaar (für Theaterperücken), **Roßhaar** (für Damenstrohhüte) und ähnlichem dienen und in derselben Weise wie die entsprechenden Kunstseiden gefärbt werden, z. B. die Roßhaar-Ersatzstoffe Meteor aus Nitrozellulose und Sirius oder Exzelsior aus Zellulose-Kupferoxydammoniak. Verwandt hiermit ist das **Viszellingarn**, ein mit Viskose überzogenes Baumwollgarn, welches wie Viskose-Seide gefärbt wird.

Zum Färben gelangt Kunstseide teils als Garn im Strang, teils zu Fabrikaten verarbeitet in Kunstseide enthaltenden Geweben und in Passementerien, Spitzen und Stickereien.

Die **Ausführung des Färbens** unterscheidet sich nicht wesentlich von der der übrigen Textilstoffe; man färbt in den gewöhnlichen Kufen und Apparaten, wie sie für Baumwolle und Seide gebraucht werden und achtet besonders darauf, daß die Wandungen der Gefäße sowie die Garnstäbe glatt und splitterfrei sind, damit das zarte Material nicht zerreißt. Vorsicht ist hauptsächlich beim Hantieren geboten, damit die Kunstseide, die im feuchten Zustande geringe Festigkeit besitzt, beim Umziehen, Abwinden, Ausschlagen usw. nicht zerrissen wird; jedoch liegt hierin kein Hindernis und geübte Arbeiter finden keine größeren Schwierigkeiten als beim Färben der natürlichen Seiden, welche bekanntlich ebenfalls viel größere Sorgfalt als Wolle und Baumwolle erfordern, damit das edle Material seinen Glanz behält und nicht durch Verwirren der Faden verdorben wird. Nach dem Färben wird die Kunstseide stets kalt gespült und bei gelinder Wärme getrocknet, damit sie nicht durch den Einfluß der Hitze hart und spröde wird.

Zum Färben der verschiedenen Kunstseidearten dienen hauptsächlich **substantive Farben** (Diamin-, Benzidin-, Direktfarben und dergl.) und basische Farben. Auch können Sulfinfarben und überhaupt alle für Baumwolle geeigneten Farbstoffe mehr oder minder gut zur Anwendung gelangen. Die Farbstoffe, besonders die substantiven Baumwollfarben, werden im allgemeinen ebenso wie auf Baumwolle gefärbt.

Einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Baumwolle und den beiden anderen Kunstseidenarten zeigt die **Nitroseide** in ihrer Affinität zu den basischen Farbstoffen, da sie sich direkt mit ihnen färbt, weshalb diese für Nitroseide viel gebraucht werden, wenn keine besonderen Ansprüche an Echtheit gestellt werden. Geeignet sind hierfür sämtliche basischen Farbstoffe, in hervorragendem Maße aber solche, die schon ungebeizte Baumwolle ziemlich gut anfärben; es sind dies namentlich die Azo-Derivate des Safranin wie Schwarz für Kunstseide (**Cassella**), Diazinschwarz und grün (**Kalle**), Janusschwarz (M. L. B.) und dergleichen. Man färbt die basischen Farbstoffe einfach im essigsauren Bade auf, indem man die genetzte Nitroseide einige Male in dem kalten, mit 5—10% Essigsäure (vom Gewicht der Ware) versetzten Bade umzieht, den Farbstoff absatzweise in mehreren Malen zusetzt und nach völliger Erschöpfung der Flotte langsam auf 50—60° C erwärmt. Alsdann spült man kalt und trocknet bei gelinder Wärme. Will man echtere Farben erzielen, so beizt man allerdings ebenso wie bei Baumwolle mit Tannin und Antimon, da bekanntlich alle basischen Farben auf dieser Beize nicht nur wasch- und wasserechter, sondern auch lichtbeständiger als auf ungebeizter Zellulosefaser sind. Es mag hier bemerkt werden, daß die Affinität der Nitroseide schwerlich durch ihren äußerst geringen Gehalt an Nitrorest, der bekanntlich noch durch die Diphenylaminreaktion nachzuweisen ist, sondern höchst wahrscheinlich durch die Umwandlung der Zellulose in Oxyzellulose zu erklären ist.

Glanzstoff verhält sich den basischen Farben gegenüber ganz wie Baumwolle und erfordert, besonders für sattere Farben, vorheriges Beizen mit Tannin und Antimon. **Viskose-Seide** nimmt eher eine Mittelstellung ein und hat etwas größere Affinität als Glanzstoff, aber geringere als Nitro-Seide für basische Farben.

Diaminfarben und andere substantive Farben ziehen am leichtesten auf Glanzstoff auf, im allgemeinen noch leichter als auf Baumwolle; etwas weniger leicht ziehen sie auf Nitro-Seide oder Viskose-Seide, färben aber auch diese leicht und gut an. Man färbt die verschiedenen Kunstseidenarten mit diesen Farbstoffen im ganzen ebenso wie die Baumwolle unter Zusatz von Soda und Salz und gibt zwecks guten Egalisierens Türkischrotöl, Universalöl, Trikonöl, Monopolseife oder dergl. hinzu. Helle Farben färbt man bei 30—40°, mittlere und dunkle bei 60—70° C, auf Viskose-Seide auch noch heißer, in etwa 30—45 Minuten. Die Bäder für sattere Töne werden nicht erschöpft und können fortdauernd gebraucht werden. Die so erhaltenen Färbungen werden vielfach durch Übersetzen mit basischen Farben im kalten, mit Essigsäure angesäuerten Bade geschönt. Auch können sie in bekannter Weise mit Metallsalzen oder mit Formaldehyd nachbehandelt, diazotiert und entwickelt oder mit diazotiertem Paranitranilin gekuppelt werden; die Diazotiermethode wird namentlich für schöne, echte Schwarz viel angewendet. Nach dem Färben wird kalt gespült und bei gelinder Wärme getrocknet. Die meisten substantiven Farben sind gut für Kunstseide anwendbar und es ist schwer, auch nur eine Auslese der wichtigsten zu geben; es seien hier nur einige wenige viel gebrauchte Schwarz genannt, wie Kunstseidenschwarz (**Cassella**), Diaminechtschwarz, Benzoechtschwarz, Columbiaechtschwarz und für Diazotierung und Entwicklung auf der Faser Diaminogen, Oxydiaminogen, Diaminschwarz, Sambesischwarz, Diazoschwarz und Dinroechtschwarz.

Sulfinfarben können ebenso wie auf Baumwolle, des besseren Egalisierens halber mit etwas reichlicheren Mengen Schwefelnatrium, gefärbt werden.

Für lebhafte Rosa gebraucht man auch außer den basischen Rhodaminen, Irisamin und dergl. noch die Eosine, die im neutralen Salzbade aufgefärbt werden. Lebhaftes Blau wird mit Wasserblau, Methylblau, Reinblau unter Zusatz von Alaun oder mit Isaminblau, Titancomo usw. im essigsauren Bade gefärbt.

Kunstseidepassementerien, Spitzen und Stickereien werden in immer größeren Mengen im Vogtlande, in der Schweiz und anderen Industriegegenden hergestellt, teils aus gefärbten, teils aus ungefärbten Garnen; im letzteren Fall wird dann die fertige Ware nach Bedarf gefärbt. Die Motive dieser Artikel bestehen in der Regel aus Kunstseide, während zur festeren Bindung Baumwolle vielfach mitverwendet wird. Da viele Farbstoffe nicht ganz gleich auf Baumwolle und die einzelnen Kunstseidenarten ziehen, so sind geeignete Marken auszuwählen. Glanzstoff nimmt die Farben besonders leicht an und ist deshalb nur mäßig warm zu färben. Um das Anziehen auf die Kunstseide, besonders auf Glanzstoff zu verlangsamen und dicke Kunstseidestickereien gut durchzufärben, vermindert man nach einem von L. **Cassella** & **Co.** angegebenen Verfahren die Affinität der Farben für die Kunstseide durch eine Behandlung der Spitzen vor dem Färben mit Tannin und Zinnsalz; man behandelt das Material einige Stunden in einem 60—70° C warmen Bade, welches 10—15% Tannin vom Gewicht der Ware enthält und darauf einige Zeit in einem lauwarmen Bade mit zwei Drittel soviel Zinnsalz wie Tannin gebraucht wurde; das Zinnsalz wird unter Zusatz von Salzsäure

Digitized by Google

gelöst; nach der Behandlung wird gründlich gespült. Die so präparierte Spitze wird bei 80—100° C in üblicher Weise in der Kufe ausgefärbt. In einigen Färbereien arbeitet man auch, um gutes Durchfärben zu erreichen, in mechanischen Apparaten, in welche die Stickereien ebenso wie Baumwollkops und -kreuzspulen unter Ausfüllung der Zwischenräume mit loser Baumwolle fest eingeschichtet werden.

Vielfach werden auch Kunstseidenspitzen und -stickereien als sogenannte Luftstickereien auf einem Grund von Baumwolle, Seide oder Wolle hergestellt, der nachträglich meist vor dem Färben durch Karbonisieren oder Aetzen entfernt wird, so daß nur die eigentliche Stickerei übrig bleibt. Besteht der Grund aus Baumwolle, so wird diese vor der Verarbeitung mit Säure abspaltenden Salzen wie Chloraluminium, Chlormagnesium oder Natriumbisulfat imprägniert und nach Fertigstellung der Spitze in Karbonisieröfen durch Erhitzen (Brennen) zerstört. Die Ware muß vor dem Karbonisieren trocken gehalten werden und darf nicht zu lange lagern, damit die Salze nicht in die Kunstseide diffundieren und diese angreifen. Bei sorgfältiger Handhabung erhält man aber leicht gute Resultate. Nach dem Karbonisieren oder Brennen wird die verkohlte Baumwolle durch Reiben und Schlagen entfernt und die Ware rein gespült. Besteht die Unterlage aus Wolle oder Seide, so wird sie durch Kochen in verdünnter Natronlauge gelöst oder ausgeätzt und die Ware dann ebenfalls rein gespült. Meist handelt es sich um schwarze Spitzen, die viel mit Diaminogen B oder Oxydiaminogen FFN gefärbt werden, welche Farben dann diazotiert und mit Diamin entwickelt werden.

Gewebe aus reiner Kunstseide sind noch nicht eigentliche Handelsartikel. Versuchsweise sind wohl kunstseidene Schleierstoffe hergestellt, und bekanntlich werden Glühstrümpfe in großen Mengen aus Kunstseide gefertigt, welche ja aber für die Färberei nicht in Frage kommen. — Hingegen sind gemischte Gewebe aus Kunstseide mit Seide, Wolle oder Baumwolle sehr beliebt, so z. B. Kravattenstoffe, welche meist aus gefärbten Garnen gewebt werden. Auch für andere garnfarbige Phantasiestoffe, Kragenschoner, Bänder und dergl. gelangt viel gefärbte Kunstseide zur Verarbeitung. Ferner werden Baumwoll- und Wollgewebe mit Kunstseideneffekten hergestellt. Solche Baumwollgewebe werden ebenso wie gewöhnliche gefärbt und hierfür nötigenfalls so wie oben für Spitzen beschrieben mit Tannin und Zinnsalz präpariert. Wollgewebe werden ebenso wie gewöhnliche Wollstoffe mit Egalisierungsfarben gefärbt und die Kunstseide wird dann nach Bedarf im kalten Bade mit Diaminfarben nachgefärbt. In allen solchen Stoffen werden sehr schöne Wirkungen durch die glänzende Kunstseide erhalten.

Zum Schluß sei noch ein Uebelstand erwähnt, unter dem der Färber zuweilen zu leiden hat, die Erscheinung streifiger Färbungen trotz sorgfältigster Ausführung des Färbens. Die Ursache kann in fehlerhafter Herstellung der Kunstseide, z. B. nach A. Dolitz in ungenügender Denitrierung begründet sein. Eine häufiger vorkommende Ursache dürfte aber in der Vermengung verschiedener Kunstseidensorten untereinander zu suchen sein, daß z. B. Nitroseide und Glanzstoff sich nebeneinander in derselben Ware finden, die bei ihrem ganz verschiedenen Verhalten gegenüber basischen Farben und immerhin ziemlich verschieden starker Affinität zu substantiven Farben recht stark voneinander abweichende Färbungen im gleichen Bade annehmen können. Dieser Fehler ist durch Aufmerksamkeit der Fabrikanten von Kunstseidenartikeln leicht zu beheben und wird bei fortschreitender Bekanntschaft der Industrie mit den Eigenschaften der Kunstseidenarten bald ganz beseitigt sein.

Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher Roßhaarersatzstoffe

Von Prof. Dr. A. Herzog, Sorau N.-L. (Schluß.)

Helion

(Fürst G. Donnersmarcksche Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue bei Stettin.)

1. Helionerzeugniß

Die Fasern waren sehr gleichmäßig walzenförmig gebaut und von mehr oder weniger elliptischem Querschnitt. Das Verhältnis der kleineren zur größeren Achse betrug durchschnittlich 1 : 1,5.

Entsprechend der starken Doppelbrechung der Viskose, dem Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Fadenproduktes, erschienen zwischen gekreuzten Nicols rasch ansteigende Interferenzfarben, welche bis in die Zone der 5. Ordnung reichten. Die Fadenbreite wurde im Mittel zu 0,255 mm gefunden.

Gemäß der vom Rande nach der Mitte ununterbrochen wachsenden optischen Dicke zeigte der Faden ein allmähliches Ansteigen der Interferenzfarben ungefähr so wie es bei einem Quarz- oder Glimmerkeil beobachtet werden kann. Die einzelnen Farbenordnungen ließen sich in fast genau parallelen Streifen verfolgen, allerdings von wechselnder Breite, wie aus dem nach der Mitte zu langsamer erfolgenden Anwachsen der optischen Dicke leicht verständlich ist. Zum Beweise des Gesagten habe ich bei zwei Fasern den Abstand vom Rande und die Breite des Streifens des den verschiedenen Ordnungen angehörenden Rot gemessen und habe folgende Resultate erhalten:

	Streifenabstand vom Rande des Fadens in μ		Streifenbreite in μ
	links	rechts	
	Ordnung		
1. Faser. Breite 249 μ (in Kanadabalsam)			
Rot I	0,7	6,6	1,9
„ II	10,3	[illegible]	4,4
„ III	20,3	27,3	7,0
„ IV	38,6	82,3	13,7
„ V	69,5	158,0	88,5
2. Faser. Breite 238,6 μ (in Kanadabalsam)			
Rot I	5,6	7,1	1,5
„ II	14,1	19,0	5,3
„ III	31,0	38,5	7,5
„ IV	[illegible]	114,0	82,9

Das bei der ersten Faser beobachtete Rot 5. Ordnung entsprach einer optischen Dicke von rund 0,18 mm.

Aus den gemessenen Faserbreiten (0,249 bez. 0,239 mm) und den bei Rot verschiedener Ordnungen ermittelten Streifenabständen läßt sich ohne weiteres auf einen mehr oder weniger elliptischen Fadenquerschnitt schließen. Die direkte Beobachtung von Fadenquerschnitten bestätigte das Vorhandensein von deutlich flachgepreßten Formen, ein deutlicher Beweis für die Brauchbarkeit der Polarisationsfarben bei der Beurteilung der Dicke bez. Form anisotroper Objekte.

Digitized by Google

2. Helios roh.

Ein ähnliches Verhalten zeigte im allgemeinen eine mit „Helios roh" bezeichnete Kunstfadenprobe von hellbrauner Farbe. Im besonderen waren die Fasern in der Querschnittsansicht etwas gedrungener wie die oben beschriebenen. Es geht dies auch aus dem Achsenverhältnis deutlich hervor (1 : 1,2).

Demgemäß war auch die Breite der aneinander folgenden Farbenbänder nicht vollkommen gleichmäßig und ihr Parallelismus nicht an allen Stellen so vollkommen wie bei der vorigen Probe. In der Breite maßen die Fasern durchschnittlich 0,213 mm.

Hier wie in den folgenden Fällen erwies sich die Benutzung von verzögernden Gipsplättchen höherer Ordnungen (2—4) zur Erzielung lebhafterer Polarisationsfarben und zu deren genauerer Identifizierung sehr nützlich.

Beide Proben erschienen unter 0° und 90° dunkel (Orthogonalstellungen); nach Einschaltung verzögernder Gipsplättchen waren sie unter + 45° in Addition, unter — 45° in Subtraktion. Sie zeigten demnach das selbe Verhalten wie Viskosekunstseide (längere Achse der wirksamen Elastizitätsellipse parallel, kürzere senkrecht zur Längsachse der Faser).

Pao Seide

(Firma G. Donnersmarcksche Kunstseide- und Azetatwerke Sydowsaue bei Stettin.)

Eine glänzende, hellbraun gefärbte Fadenprobe bestand aus zahlreichen untereinander mehr oder weniger fest verkitteten Viskoseeinzelfasern, die von einer gemeinschaftlichen Viskosehülle umgeben waren. Besonders deutlich traten diese eigentümlichen Formverhältnisse auf Querschnitten hervor. Die äußere Begrenzung war unregelmäßig rundlich. Im Mittel maß der Faden 0,255 mm.

Die im Polarisationsmikroskop beobachteten Farben gehörten höheren Ordnungen an; im allgemeinen war das Farbenbild wegen des vielfach auftretenden Weiß höherer Ordnungen sehr blaß und daher wenig ausdrucksvoll. Unter 0° und 90° konnte wegen der nicht genau parallelen Lage der neben-, über- und untereinanderliegenden Einzelfasern keine vollständige Verdunkelung des Fadens erzielt werden. An den Rißenden konnte die starke spezifische Doppelbrechung der pinselartig hervortretenden Einzelfasern sehr gut gesondert wahrgenommen werden. Mit Hilfe eines verzögernden Gipsplättchens ließ sich der Nachweis erbringen, daß sich der Faden unter + 45° in Addition, unter — 45° in Subtraktion befand.

Sirius

(Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld.)

Zwei zu verschiedenen Zeiten erhaltene Proben zeigten vollständige Uebereinstimmung in ihrem optischen Verhalten. Die mittlere Breite der in ihrer äußeren Begrenzung recht unregelmäßigen, sonst einheitlichen Fäden maß 0,265 bis 0,270 mm.

Zwischen gekreuzten Nikols leuchteten nur die Randpartien lebhaft in Polarisationsfarben (1. bis 3. Ordnung), die Mitte wies wenig charakteristische blaßgraue und blasse Farben der höheren Ordnungen auf. Entsprechend der stark welligen Begrenzung des Faserquerschnittes war auch die Verteilung der Randfarben in der Längsansicht eine mehr oder weniger streifige, ohne daß aber der Parallelismus auf längeren Strecken vorgeherrscht hätte.

Wie bei den bisher besprochenen Fadenprodukten (abgesehen von dem ein anderes Verhalten zeigenden Azetatfaden) war auch hier die Anordnung der wirksamen Elastizitätsellipse eine derartige, daß die längere Achse parallel, die kürzere senkrecht zur Fadenlängsrichtung verlief.

Meteor

(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M.)

Keines der von mir geprüften Kunstfadenerzeugnisse besaß derart unregelmäßige Querschnittsformen wie das die Handelsmarke „Meteor" tragende. Die mikroskopischen Querschnittsbilder entsprachen, ausgenommen die Größenverhältnisse, vollständig denen der Lehnerseide. Der mittlere Fadendurchmesser maß 0,249 mm.

Im allgemeinen war die Form des Fadens einem breiten Bande vergleichbar, mit wulstigen, stark eingebogenen, ja zum Teil nach innen eingerollten Rändern. An verschiedenen, zumeist den mittleren Fadenteilen entsprechenden Stellen betrug die optische Dicke nur 33—38 μ. Dementsprechend war das Bild des Fadens im Polarisationsmikroskop auch teilweise recht farbenprächtig. In der Regel wurden Farben der niederen Ordnungen (1 bis 3) beobachtet. Wie bei der Lehnerseide waren auch hier die unmittelbar nebeneinanderliegenden verschiedenen optischen Dicken entsprechenden Polarisationsfarben in deutlich abgesetzten, mehr oder weniger parallel verlaufenden Streifen angeordnet. In der Lage + 45° über einem Gipsplättchen Rot I orientiert, waren Additionsfarben, unter — 45° Subtraktionsfarben nachweisbar.

Konsthaar

(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M.)

Das von mir geprüfte gelblich gefärbte Erzeugnis bestand aus zahlreichen, lose miteinander verkitteten Einzelfasern von Kollodiumseide. Infolge der sehr starken spezifischen Doppelbrechung der letzteren und der erheblichen optischen Dicke des Fadens war fast stets nur eine starke Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols wahrzunehmen. Nur an jenen Stellen, an denen der Zusammenhang des Fadens ein sehr loser war und die Einzelfasern gesondert lagen, trat die starke spezifische Doppelbrechung der Kollodiumseide lebhaft in Erscheinung (Farben der 1. und 2. Ordnung).

Unter + 45° waren die Fasern in Addition, unter — 45° in Subtraktion. In den beiden Orthogonalstellungen konnte keine Aufhellung des Gesichtsfeldes beobachtet werden.

Inwieweit sich die oben beschriebenen optischen Eigentümlichkeiten der künstlichen Roßhaarersatzstoffe zu deren Identifizierung verwenden lassen, geht aus der folgenden analytischen Bestimmungstabelle hervor. In derselben haben auch die wichtigsten Formmerkmale der Fadenquerschnitte Berücksichtigung gefunden.

Tabelle I.

1. a) Spezifische Doppelbrechung der Fäden sehr stark (Polarisationsfarben höheren Ordnungen angehörig). Nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I erscheinen
   unter + 45° Additionsfarben
   — — Subtraktionsfarben . . . [illegible]
   b) Spezifische Doppelbrechung der Fäden sehr schwach (Polarisationsfarben ausschließlich der 1. Ordnung angehörig, zumeist Gelb 1). Nach Einschaltung eines Gipsplättchens Rot I erscheinen
   unter + 45° Subtraktionsfarben
   — Additionsfarben . . . Azetatroßhaar
2. a) Fäden aus einem einheitlichen Ganzen bestehend . . . siehe 3
   b) Fäden aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt (Einzelfasern, eingelagerte Fäden von Baumwolle usw.) . . . siehe 5

Digitized by Google

3. a) Polarisationsfarben in zur Faserrichtung parallelen Streifen auftretend (wie bei einem Quarz- oder Glimmerkeil), der 1. bis 3. Farbenordnung angehörend. Querschnitte elliptisch . . . . **Helios**
   b) Nicht so . . . . siehe 4
4. a) Polarisationsfarben meist nicht über die 3. Ordnung hinausgehend, in mehr oder weniger parallelen Längsstreifen angeordnet. Querschnitte sehr unregelmäßig geformt (wie bei der Lehnerschen Kunstseide) . . . . **Meteor**
   b) Polarisationsfarben streifig nur am Rande lebhaft, in der Mitte blaßrot und blaßgrün. Querschnitte mit zahlreichen aber wenig tiefgehenden Einkerbungen . . . . **Sirius**
5. a) Im Inneren des Fadens eine exzentrisch gelagerte Seele von Baumwolle (besonders gut an künstlichen Rißenden zu beobachten). Polarisationsfarben des Randes (Viskose) wie bei Helios, Fadenmitte (Baumwolle) zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen hell **Viszellin**
   b) Nicht so . . . . siehe 6
6. a) Faden aus zahlreichen Einzelfasern bestehend, die von einer gemeinschaftlichen Hüllmasse bedeckt sind. An künstlichen Rißenden treten die Einzelfasern pinselartig hervor. Polarisationsfarben höheren Farbenordnungen angehörend, sehr blaß und wenig charakteristisch . . . . **Pan. Seide**
   b) Faden aus zahlreichen lose verbundenen Einzelfasern bestehend. Hüllsubstanz nicht vorhanden. Rißenden faserig. Polarisationsfarben wie bei 6a. Abstehende Einzelfasern lebhaft polarisierend (parallel streifig) . . . . **Kunsthanf**

2. Mechanische Prüfungen

Wie bereits oben angegeben, hatten die mechanischen Untersuchungen vorzugsweise den Zweck, praktisch brauchbare Unterlagen zur Beurteilung der Festigkeitsverhältnisse der Kunststoffe zu schaffen.

Zur Bestimmung der Festigkeit diente ein Schopperscher Präzisionsfestigkeitsprüfer mit hydraulischem Antrieb. Die Fadeneinspannlänge wurde in allen Fällen zu 50 mm gewählt. Von jeder Fadensorte wurden je 20 Einzelreißversuche im trockenen und befeuchteten Zustande vorgenommen. In der folgenden Tabelle Nr. 3 sind lediglich die Durchschnittswerte eingesetzt. Ein Maß für die Ungleichmäßigkeit in den Festigkeitswerten ist übrigens in den in die Tabelle eingesetzten %-Angaben zu finden. (In % des Festigkeitsmittels ausgedrückte Differenz des gewöhnlichen und des Untermittels.)

Um die Festigkeit der verschiedenen Handelsmarken der Kunstfäden direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die Versuchsergebnisse auf die gleiche Querschnittsfläche (1 qmm) bezogen. Zu diesem Behufe mußte aber vorher die absolute Querschnittsfläche der verschiedenen Fadensorten experimentell festgestellt werden. Dies geschah auf mikroskopisch-graphischem Wege, wobei aber die besondere Vorsicht gebraucht wurde, die in gewöhnlicher Weise hergestellten Paraffinschnitte direkt, also ohne vorherige Lösung des Paraffins zur mikroskopischen Zeichnung zu verwenden. Dieser Vorgang mußte mit Rücksicht auf die mehr oder weniger starke Quellbarkeit der Kunststoffe unter allen Umständen beobachtet werden. (Bekanntlich erleidet auch der Azetatstoff Quellungen, sobald er mit gewissen organischen Flüssigkeiten in Berührung kommt.) Nennenswerte zeichnerische Schwierigkeiten waren deshalb nicht vorhanden, da sich die Einzelquerschnitte wegen ihres vom Paraffin abweichenden Lichtbrechungsvermögens recht gut von der Einhüllmasse abheben. Nach Erledigung dieser Arbeit wurden die gleichen Paraffinschnitte auf dem Objektträger in gewöhnlicher Weise auf Wasser gestreckt und angeklebt und sodann behufs Entfernung des Paraffins mit Xylol und Alkohol behandelt. Nach Zutritt von destilliertem Wasser wurden die Querschnitte ebenso wie dies oben angegeben, unter Mithilfe eines mikroskopischen Zeichenapparates sorgfältig abgezeichnet und sodann planimetrisch ausgemessen. Die Differenz in den Querschnittsflächen im feuchten und im trockenen Zustande diente als Grundlage zur Berechnung der Quellungsgröße. Diese Art der Bestimmung der Quellung erwies sich, wie Vergleichsuntersuchungen lehrten, viel genauer und für die Bestimmung des Festigkeitsmoduls (Festigkeit pro 1 qmm) verläßlicher als die direkte Methode der Messung der Fadenbreiten vor und nach der Quellung. Namentlich bei den Kunstfäden mit sehr unregelmäßigen Querschnittsformen, wie z. B. bei der Handelsmarke „Meteor", war der angegebene Weg nicht zu umgehen. Die Dickenmessung dieser Fäden in der Längslage vor und nach dem Befeuchten lieferte wegen der bei der Quellung gleichzeitig stattfindenden Aufrollung der eingebogenen Ränder viel zu hohe Werte.

Tabelle II

Nr.	Kunststoff	Allgemeine Beschreibung des Querschnittes	Mittlere Fläche eines Fadenquerschnittes in qmm	Mittlerer Durchmesser eines Fadens in mm	Quellung (Zunahme) in %	Form der Rißenden
1	Azetatroßhaar	Annähernd kreisrund	[illegible]	0,332	Nicht mit Sicherheit festzustellen, jedenfalls außerordentlich gering	Zum überwiegend größten Teile glatt
2			[illegible]	[illegible]		
3			[illegible]	[illegible]		
4			[illegible]	0,309		
5			[illegible]	[illegible]		
6			0,0598	[illegible]		
7			[illegible]	[illegible]		
8			0,0528	[illegible]		
9			[illegible]	0,211		
10			0,0151	0,140		
11			0,0140	0,136		
12	Viszellin, roh	Unregelmäßig rund, in der Mitte eine Seele von Baumwollgarn	*) [illegible] u. z. H [illegible],0149=[illegible]3% K 0,[illegible]32=[illegible]%	0,197	30	Hüllsubstanz glatt, Baumwolle pinselartig vorragend
13	Viszellin roh-schwarz	Kern schwarz gefärbt, Hülle gelblich, sonst wie Nr. 12	0,0327 u. z. H 0,0183=56% K [illegible]	[illegible]	32	
14	Viszellin schwarz-schwarz	Kern und Hülle schwarz gefärbt, sonst wie Nr. 12	[illegible],0324 u. z. H [illegible]0203=63% K [illegible]0121=37%	[illegible]	34	
15	Helios, roh	elliptisch	[illegible],0320	[illegible]	[illegible]	glatt
16	Helios, roh-weiß	„	[illegible]	0,213	47	
17	Pan. Seide	rundlich, aus zahlr. Einzelfasern bestehend, Hülle vorhanden	0,0337	0,228	24	Einzelfasern pinselartig auseinandergebogen
18	Sirius a	unregelmäßig rund mit groben Einkerbungen	[illegible]	0,265	46	glatt
19	Sirius b	„	[illegible]0279	0,270	40	
20	Meteor	sehr unregelmäßig, ähnlich wie Lehnersche Kunstseide	[illegible]177	0,249	54	teils glatt, teils splitterig
21	Kunsthanf **)	aus sehr vielen lose verklebten Einzelfasern bestehend	—	—	—	faserig

*) Es bedeuten H (Hülle) = Viskose, K (Kern) = Baumwolle.

**) Querschnittsfläche und Durchmesser wegen zu großen Schwankungen nicht bestimmt.

Digitized by Google

Dieser sehr umständlich scheinende Weg der direkten Querschnittsmessung mußte auch mit Rücksicht auf die große Elastizität der Fäden, die ein genaues Abwerfen und nachheriges Auswägen einer bestimmten Fadenlänge nicht zuließ, beschritten werden. Die Numerierungen von seiten der beteiligten Fabrikanten wurden da nicht einwandfrei kontrollierbar, unbrauchbar blieben sie.

Neben der Bestimmung der Flächengröße standen die Querschnitte auch zum Studium der allgemeinen Formverhältnisse (Vgl. Tab. II).

Neben der Festigkeit wurde auch die Bruchdehnung bestimmt und in % der ursprünglichen Fäden lange angegeben.

Weitere Untersuchungen betrafen die Ermittlung der durchschnittlichen Fadenbreite und der äußeren Form der Fäden.

Die Ergebnisse der angestellten Untersuchungen sind in den beiden Tabellen (Nr. II u. III) nachzusehen.

1. Wie aus der Tabelle Nr. II hervorgeht, stellen die geprüften Kunststoffe ziemlich dicke Fadengebilde dar, deren Durchmesser (Breite) zwischen 0,136 und 0,136 mm schwankt.

2. Mit Rücksicht auf die zumeist recht unregelmäßige Querschnittsform bietet der mikrometrisch gemessene Fadendurchmesser (Breite) keinen brauchbaren Anhaltspunkt zu Beurteilung der absoluten Querschnittsfläche.

3. Letztere ist bei den verschiedenen Handelsmarken unterschiedlich verschieden (0,0140—0,0644 qmm). Einen Anhaltspunkt zur Beurteilung ihrer absoluten Größe geben die nachfolgenden Zahlen, die sich auf einige bekannte vegetabilische Faserstoffe beziehen:

	Querschnittsfläche einer Elementarfaser in qmm
Indische Baumwolle (Dollerah)	0,000157
Flachs	0,000167
Hanf	0,000258
Jute	0,000143
Ananas	0,000018

4. In Wasser gelegt, quellen die Kunstfäden mit Ausnahme des Acetatfadens, welches sich ebenso verhält wie die Acetatseide, recht stark an. Die Dicken annähme beträgt, wie aus der Tabelle ersichtlich, 30 bis 54%.

5. Die künstlichen Fäden der Kunststoffen hinsichtlich unter Umständen brauchbare Anhaltspunkte zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Handelsmarken. Besonders charakteristisch verhalten sich die Fäden der Viscellingarne und der Fan-Seide.

Aus der Tabelle Nr. 3 geht ohne weiteres hervor:

1. Die Reißfestigkeit der geprüften Kunstfäden schwankt innerhalb recht weiter Grenzen. Sie ist unter sonst gleichen Umständen nicht allein von der Größe des tragenden Querschnittes sondern auch von der substanziellen Beschaffenheit der Fäden abhängig.

2. Ordnet man die Kunstfäden nach ihrer absoluten Festigkeit pro 1 qmm (Festigkeitsnutzhöhe) so resultiert nachfolgende Reihe:

1. Acetatseidhaar (19,6—16,8 kg),
2. Pan Seide (19 kg)
3. Metoxi (ca. 7 kg).
4. Helios (ca. 6—3,6 kg)
5. Viscellin (23,0—24,7 kg)

Acetatseidhaar und Viscellin bilden somach die beiden Extreme.

Tabelle III.

Laufende Nr.	Kunststoff	Festigkeit: Bei trockenen Fäden: In e	Bei trockenen Fäden: Ungleichartigkeit der Festigkeit in %	Bei feuchten Fäden: In e	Bei feuchten Fäden: Ungleichartigkeit der Festigkeit in %	Verhalten durch Befeuchten in %	Bruchbelastung pro 1 qmm Querschnitt in kg: trocken	Bruchbelastung pro 1 qmm Querschnitt in kg: feuchte *)	Bruchdehnung: In % der ursprünglichen Länge: trocken	Bruchdehnung: In % der ursprünglichen Länge: feuchte	Zunahme durch Befeuchten in %
1	Acetatseidhaar	894	7,3	299	9,5	16,9	19,6	8,8	35	42	27,3
2	„	868	4,2	646	9,2	26,3	16,9	8,0	28	36	28,1
3	„	905	3,6	637	3,9	29,1	11,3	8,0	31	40	29,9
4	„	929	3,1	767	1,6	14,2	17,8	10,8	30	37	23,2
5	„	978	8,4	712	2,2	23,2	11,1	11,4	27	34	26,9
6	„	834	6,1	153	6,8	81,1	16,6	11,8	23	32	28,0
7	„	865	3,1	650	3,5	21,6	13,0	10,9	26	41	11,6
8	„	537	4,2	525	4,0	17,1	13,1	6,6	28	40	11,1
9	„	13	4,6	653	6,3	22,9	14,3	11,0	26	34	31,1
10	„	239	9,2	141	3,1	18,6	14,8	13,6	27	35	29,6
11	„	236	6,1	141	8,0	21,7	11,8	13,1	29	39	34,6
12	Viscellin, roh	694	7,3	926	8,5	38,9	24,7	9,0	5,4	6,8	28,6
13	„ roh-schwarz	81	3,8	116	9,1	11,7	23,0	2,3	6,0	7,7	28,4
14	„ schwarz-schwarz	778	3,9	388	8,7	50,1	24,0	9,7	6,5	7,6	16,9
15	Helios, roh	116	1,3	136	9,5	14,3	23,9	0,3	26	29	11,5
16	„ roh-weiss	668	2,9	149	5,3	21,7	20,6	3,1	21	24	14,3
17	Fan. Seide	6,1	3,6	208	7,3	19,1	20,6	1,0	8,3	11,7	11,9
18	Xirius „	691	6,9	270	1,8	63,9	23,7	1,0	26	11	46,2
19	„ „ b	625	3,8	206	1,1	11,0	16,6	3,3	29	41	41,5
20	Meteor	365	3,1	29	11,3	80,5	21,7	1,5	19	16	11,3
21	Kunstheaf	172	17,1	13	11,6	75,0	—	—	2	2	0,0

*) Unter Berücksichtigung der Quellung berechnet

Digitized by Google

3. Aus den in der Tabelle für Azetatroßhaar angegebenen Zahlenwerten und den weiter oben stehenden Werten der Fadendurchmesser ist ohneweiters zu ersehen, daß der Festigkeitsmodulus der dicken Fäden im allgemeinen niedriger ist als der der feinen. Letztere sind also relativ fester. So entspricht z. B. Probe Nr. 1 mit einer Festigkeit von 10,6 kg pro 1 qmm einem Fadendurchmesser von 0,332 mm, dahingegen zeigt Nr. 11 eine Festigkeit von 16,8 kg bei einem Durchmesser von nur 0,136 mm.

Von besonders praktischer Wichtigkeit erscheint die Tatsache, daß die Festigkeit sämtlicher Kunstfäden nach dem Befeuchten wesentlich zurückgeht.

Die geringsten Unterschiede im trockenen und nassen Zustande zeigt das Azetatroßhaar, wiewohl die Festigkeitsverluste gegen alle Erwartung, namentlich im Hinblick auf die nicht nachweisbare Quellung in Wasser, gar nicht unbedeutend sind (14,2—29,46%).

Bei einer früheren Gelegenheit von Herrn Prof. Dr. Knoevenagel-Heidelberg freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß selbst geringe Mengen organischer Substanzen dem Wasser ungeahnte Quellungen und möglicherweise auch Festigkeitsverminderungen zur Folge haben können, habe ich bei meinen Versuchen stets frisch destilliertes Wasser benutzt, ohne jedoch andere Ergebnisse wie die angeführten zu erhalten.

Einen deutlichen Einfluß des Wassers auf die Beschaffenheit des Azetatroßhaares konnte ich schon während der Festigkeitsprüfungen wahrnehmen, insofern als viele Fäden trotz der höheren Bruchdehnung viel spröder waren und häufig in unmittelbarer Nähe der Einspannklemmen rissen, was bei trockenen Fäden nur selten zu beobachten war (selbstverständlich wurden derartige Fälle bei der Berechnung des Durchschnittswertes nicht berücksichtigt).

Eine einwandfreie Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens der Azetatzellulose vermag ich zurzeit nicht zu geben.

Bedeutend größer (38,6—80,3%) waren die Festigkeitsverluste bei den übrigen Kunstfäden. In aufsteigendem Sinne geordnet, resultiert folgende Reihe:

1.	Viszellingarn	38,6—50,1%
2.	Sirius	61,0—63,0 „
3.	Pan-Seide	69 „
4.	Helios	74,3—74,7 „
5.	Kunsthanf	75 „
6.	Meteor	80,3 „

Besonders auffallend treten die Festigkeitsunterschiede hervor, sobald die unter Berücksichtigung der Quellung berechneten Festigkeitsmoduli miteinander verglichen werden. Bezeichnet f die in Grammen ausgedrückte Reißfestigkeit eines feuchten Fadens von der Querschnittsfläche s im trockenen Zustande (qmm) und q die Quellung in %, so berechnet sich der Festigkeitsmodulus im feuchten Zustande M in kg wie folgt:

$$M = \frac{f}{s\,\left(1+\frac{q}{100}\right)^2 1000}$$

Die resultierende Reihe ist die folgende:

1.	Meteor	1,8 kg
2.	Helios	2,5—3,1 „
3.	Sirius	3,3—4,0 „
4.	Pan-Seide	4,0 „
5.	Viszellingarn	6,7—9,0 „
6.	Azetatroßhaar	8,0—13,1 „

Im feuchten Zustande weist demnach das Azetatroßhaar die größte, der Kunststoff Meteor die geringste Festigkeit auf.

Die Bruchdehnung der Kunststoffe ist, sobald man vom Viszellingarn und Kunsthanf absieht, sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustande sehr bedeutend. Die Dehnungszunahme nach dem Befeuchten beträgt bis 46,7% der im trockenen Zustande vorhandenen.

Das Azetatroßhaar zeigt die stärkste Dehnung unmittelbar vor dem Bruche.

Die geringe Bruchdehnung des Viszellingarnes ist zweifelsohne auf das im Inneren des Fadens enthaltene, wenig dehnbare Baumwollgarn zurückzuführen.

Die Patentanmeldungen, Patenterteilungen im Jahre 1910 und die bisher noch in Kraft gebliebenen Patente der Patentklasse 39, sowie die Gebrauchsmuster.

Bearbeitet von Dr. Oskar Kausch in Berlin. [Schluß.]

2) Klasse 39b

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
115681 16. 7. 1899	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vormals Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E.	Verf. z. Herst. von durchsicht. Massen aus Kasein.
116092 24. 6. 1899	Felten & Guilleaume Lahmeyer-Werke Akt.-Ges. in Mülheim a. Rh.	Verf. z. Herst. eines Guttaperchaersatzes.
118914 21. 1. 1900	Société Générale de Procédés d'Extraction du Caoutchouc in Paris	Verf. zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen.
119127 30. 11. 1899	The International Process. Co.	Verf. z. Entvulkanisieren von Kautschuk.
127960 7. 8. 1901	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vormals Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E.	Verf. z. Herst. hornartiger Massen aus Kasein.
136693 13. 7. 1901	Interessentskabet Kasinat in Kopenhagen	Verf. z. Herst. von durchsichtigen plastischen albuminathaltigen Massen.
139845 20. 3. 1902	F. A. M. Cramer i. F. Hendriks & Co. in Amsterdam	Verf. z. Herst. eines Isoliermittels für elektrische und andere Zwecke.
140611 11. 7. 1901	Firma Heinrich Löwy in Berlin u. Firma Phil. Penin, Gummiwaren-Fabrik A.-G. in Leipzig-Plagwitz	Verf. z. Herst. elastischer Formstücke.
141809 Zus. zu 115681 11. 3. 1902	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vormals Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E.	Verf. z. Herst. von durchsicht. Massen aus Kasein.
142166 Zus. zu 116092 14. 1. 1902	Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke A.-Ges. in Mülheim a. Rh.	Verf. z. Herst. eines Guttaperchaersatzes.
140106 28. 2. 1902	Dr. Leonh. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz	Verf. z. Herst. hornartiger Produkte.
140251 8. 10. 1902	Factonit-Werke Ralf & Co. G. m. b. H. in Wunstorf	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus Torf und anderen Faserstoffen.
147994 19. 2. 1901	Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier — J. N. Reithoffer in Harburg a. E.	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus Kasein.
151018 Zus. zu 140106 10. 1. 1902	Dr. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz	Verf. z. Herst. hornartiger Produkte.

Digitized by Google

Nummer und Datum des Beginns d. Patentschutzes	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
162111 28. 2. 1902	Dr. L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz	Verf. z. Herst. hornartiger Produkte.
160994 1. 2. 1903	Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern	Verf. z. Nutzbarmachung von Bernsteinabfällen
166420 10. 1. 1904	J. H.-Chr. Knoll in Berlin	Verf. z. Herst. eines Kautschukersatzmittels.
162645 Zus. zu 160994 26. 6. 1906	Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern	Verf. zum Nutzbarmachen von Bernsteinabfällen.
165342 20. 2. 1906	V. Hulsabek in Reichenbach i. Schl.	Isoliermasse f. Dampfrohre u. dgl.
166439 16. 3. 1904	Bernard Roux in Paris	Verf. zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit.
172960 22. 11. 1903	Allgemeine Elektricitätsgesellschaft in Berlin	Verf. z. Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen
172611 7. 6. 1906	Dr. Conrad Claessen in Berlin	Verf. zur Herst. zelluloidartigen Massen.
176877 17. 2. 1904	Louis Collardon in Leipzig	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus Kasein oder eiweißhaltigen Stoffen.
176676 20. 7. 1905	Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein	Verf. z. Darstell. zelluloidähnlicher Massen.
178661 16. 6. 1904	Lucien Morisse in Paris	Verf. z. Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versandfähiger Milchsäfte beliebiger Gummiarten.
180120 21. 6. 1906	Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein	Verf. z. Darst. zelluloidähnlicher Massen
180150 7. 6. 1904	Julius Nelken in Hannover-Linden	Verf. z. Regenerieren von Gummiabfällen aller Art.
180208 9. 8. 1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Verf. z. Darst. zelluloidartigen Massen.
181666 11. 3. 1905	Franz Langguth in Berlin	Fußbodenbelagmasse
181666 16. 6. 1905	Lucien Morisse in Paris	Verf. z. Herst. geformter Gegenstände aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata.
183316 9. 8. 1905	Julius Kathe in Köln-Deutz	Verf. um getrocknetem Kasein die für die Herstellung plastischer Massen erforderliche Plastizität zu verleihen.
186250 28. 9. 1904	Paul Horn in Hamburg	Verf. z. Herst. einer Masse aus gepulvertem Magnesiumsilicat
186388 10. 6. 1903	Louis Collardon in Leipzig	Verf. zur Herst. einer besonders für Buchdruckklischees geeigneten plastischen Masse aus Kasein
186995 11. 9. 1904	Franz Schnall in Gutenstein Nied.-Österr., Georg Wilhelm Meyer in Wr.-Neustadt und Emil Hartwich in Wien	Verf. z. Herst. plastischer zu Drechslerwaren geeigneter Massen
188666 10. 10. 1906	Joh. Meyenberg in Bau Schweiz	Verf. zur Herst. einer als Isoliermasse und als Imprägniermittel für Isoliermaterial zu verwendenden plastischen Masse.
188822 19. 6. 1906	Société Française de la Viscose in Paris	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus Zelluloseaxanthogenat.
188931 6. 2. 1904	Kautschukges. Schön & Co. in Harburg	Verfahren zum Reinigen von Rohkautschuk.
189235 2. 6. 1906	D. Sandmann in Berlin	Verf. zur Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha und Balata.
189703 Zus. zu 162111 27. 6. 1906	Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz	Verfahren zur Herstellung hornartiger Substanzen.
193296 9. 8. 1904	Raymond Beach Price in Chicago	Verf. z. Regenerieren von Kautschukabfällen durch Behandlung mit alkalischen Lösungen.
193323 2. 6. 1906	William Adolph Kinnemann in Chicago	Verfahren z. Aufarbeitung von Kautschukabfällen
194606 14. 8. 1906	Josef Foltzer in Hölstein, Schweiz	Verfahren zur Herstellung von Kunstleder
194625 6. 10. 1906	Peter Berezin in Petersburg	Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes.
196230 2. 2. 1906	Kautschukges. Schön & Co. in Harburg	Verf. zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha u. dgl. aus roher Handelsware.
197154 24. 7. 1906	Max Fränkel & Runge in Spandau	Verf. z. Darstell. kautschukmilchähnlicher filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen
199195 20. 3. 1906	Dr. Ernst Trainer in Langen, Hessen	Verf. um die in den Sulfitzelluloseablaugen enthaltenen festen, organischen Bestandteile in Wasser schwerlöslich oder unlöslich zu machen
199676 24. 6. 1906	Schaaller & Cie. Pfastatt Schloß (Els.)	Verfahren zur Herstellung von Kunstleder
200665 8. 6. 1906	E. A. L. Rousseville in Paris	Verfahr. z. Wiederbrauchbarmachen von Kautschukabfällen
200466 Zus. zu 196340 1. 5. 1904	Dr. Hans Kuzel in Baden bei Wien und Julius Pintsch Akt.-Ges. in Berlin	Verf. z. Herst. v. Körpern und Gegenständen aller Art aus den Elementen Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor, Silicium, Platin, Osmium, Iridium usw. nach Patent 196340 unter Verwendung dieser Elemente in kolloidalem Zustande
200467 Zus. zu 197154	Max Fränkel & Runge in Spandau	Verf. z. Herstellung kautschukmilchähnlicher filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen
201016 9. 8. 1905	Wilhelm Bachrach und M. Friedmann in Wien und Giovanni Bacchiera in Venedig	Verf. z. Herst. eines Kautschukersatzes aus Leim, Glyzerin u. Chromsalzen.
201216 14. 7. 1906	Julius Kathe in Köln-Deutz	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus Kasein
201916 11. 6. 1907	E. Crumière in Paris	Verf. z. Herst. v. Blättern, Bändern, oder Röhrchen aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak.
201966 24. 3. 1907	Chemische Fabrik Liegnitz Meusel & Co. in Liegnitz	Verf. z. Herst. plastischer Massen aus trocknenden, fetten Ölen, bes. Leinöl.
202079 11. 7. 1906	Ewert-Asbest-Dampfdichtung & Co. G. m. b. H. in Dortmund	Verf. z. Herstellung einer f. Dichtungszwecken besonders geeigneten plastischen Masse
202129 31. 10. 1906	N. Reil & H. Gonnermann in Hannover	Verfahren zur Herstellung plastischer Massen
202132 Zus. zu 199195 6. 5. 1906	Dr. Ernst Trainer in Langen, Bez. Darmstadt	Verf. um die in den Ablaugen d. Sulfitzellulosefabrikation enthaltenen organischen Bestandteile schwer- oder unlöslich zu machen.
202133 16. 6. 1907	Johannes Stocker & Feodor Lehmann in Berlin	Verf. z. Herst. einer zelluloidähnlichen Masse.
206223 30. 11. 1907	Dr. Karl Lengfelner in Berlin	Verf. z. Herst. einer als Isolierungsmaterial verwendbaren elast. Masse.

Digitized by Google

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
207 354 16. 1902	A. de Chardonnet in Paris	Verf. z. Wiedergewinnung von mit Luft gemischten Alkohol-, Aether- und Acetondämpfen.
207 269 17. 6. 1902	C. Fehlert, G. Loubier, A. Büttner und E. Meissner in Berlin	Verf. z. Herstellung celluloidartiger Massen.
206 290 5. 2. 1906	Adolf Gentsch in Wien	Verf. zum Wiederbrauchbarmachen vulkanisierter Kautschukabfälle
206 222 13. 6. 1906	Deutsche Zahnwerke Akt.-Ges. in Nordhausen	Verfahren z. Gießen von Formstücken.
216 116 16. 4. 1907	Ch. Ozoung in Paris	Verf. um Kautschukwaren dauernd weich zu erhalt.
216 319 25. 6. 1907	Dr. A. Eichengrün in Berlin	Verf. z. Herst. einer teigartigen, formbaren Masse.
211 043 2. 10. 1907	Dr. Kurt Wedemeyer in Bremen	Verf. z. Herst. eines gummiartigen Körpers aus dem sog. Jaun-Olivenöl.
211 186 20. 1. 1907	Emil Fischer in Schöneberg b. Berlin	Verf. zur Herstellung von Rohkautschuklösungen
211 649 12. 2. 1907	The Sagan Wood Co. in Baltimore (Maryland, V. St. A.)	Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Holz
212 927 Zus. zu 186 388 19. 2. 1904	Louis Collardon in Leipzig	Verf. zur Herst. einer für Buchdruckklischees und anderen Zwecken dienende Masse aus Kasein.
212 268 26. 5. 1906	Hans Branco in Berlin und Gustav Gempert in Charlottenburg	Verf. z. Herst. eines Isoliermaterials aus verwirrten u. unt. Preßdruck geformten Torffasern.
216 122 4. 7. 1908	Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Verf. z. Beschleunigung d. Erhärtung von Kondensations-Produkten aus Phenolen u. Aldehyden
211 398 23. 7. 1906	Boris Grigorjewitsch Buchstab in Lausanne, Schweiz	Verf. z. Herst. einer schwerverbrennlichen, celluloidartigen Masse
216 399 1. 2. 1908	Elastische Radbereifung Pneum-Elasticum G. m. b. H. in Braunschweig	Verf. z. Herst. einer elastisch. Füllmasse f. Kraftfahrzeugbereifung usw.
216 682 5. 9. 1907	Ludwig Orets in London	Verf. z. Herst. gummiähnlicher Massen aus geschwefelten Kohlenwasserstoffen, Pech u. Füllmitteln.
216 107 Zus. zu 212 399 23. 2. 1908	Elastische Radbereifung Pneum-Elasticum G. m. b. H. in Braunschweig	Verf. z. Herst. einer elastisch. Füllmasse f. Kraftfahrzeugbereifung, Fahrradschlauch, Kasein u. dgl.
212 214 31. 5. 1906	Dr. C. Claessen in Berlin	Verf. z. Verarbeitung von Hornabfällen u. ähnlichen Substanzen zu plastischen Massen.
216 222 26. 6. 1906	Dr. Mayer Wildermann in London	Verf. z. Herst. eines alkali- u. säurebeständigen Hartkautschuk.
217 032 12. 4. 1906	Alfred Vogelgesang in Neckargerach, Baden	Verf. z. Herst. eines isolierenden Überzuges auf Gegenständen aller Art.
216 225 21. 4. 1905	Nicolas Churchaffsky in Paris	Verf. z. Herst. v. Lösungen von Harzen, Talkum, Rohkautschuk u. dgl.
212 927 11. 10. 1906	Thomas Cockerill in Colombo, Ceylon	Verf. z. elektrolytischen Abscheiden von Kautschuk aus dem Milchsaft von Gummibäumen.
216 628 27. 10. 1908	Dr. Ignaz Bloch in Tirschenreuth	Verfahr. zur Vulkanisation von Kautschuk
212 612 9. 7. 1908	Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.	Verf. z. Herstellung celluloidähnlicher Massen.
220 228 24. 2. 1907	Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpf.	Verf. zur Darst. celluloidähnlicher Substanzen.
220 225 2. 6. 1908	Hermann Heydenhauss und Alexander Bänhegyi und Karl Glaser in Wien	Verf. z. Herst. eines Zelluloidersatzmittels aus Leim u. dgl., unter Säure und Formaldehyd.
221 066 21. 11. 1906	A. Tixier in Paris	Verf. z. Regeneration von Kautschukabfällen, sowie zur Reinigung von Rohkautschuk.
221 660 16. 12. 1906	Auguste Chauant in Saint-Claude, Frankr.	Verf. z. Herst. hornartiger Massen aus Leim und Harzen
221 312 2. 11. 1902	Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig und Walter Ostwald in Wilmersdorf bei Berlin	Verf., um das Erhärten u. Brüchigwerden von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Gummiarten zu verhindern.
222 162 26. 9. 1902	Königl. Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr.	Verf. um kleine Rohbernsteinstücke von Verunreinigungen zu befreien u. zum Pressen in Formen geeignet zu machen
222 163 2. 10. 1902	L. V. Galletons gen. Chaput in Paris	Verf. zur Herst. eines Ersatzmittels für Leder
222 222 Zus. zu 202 133	Johannes Stocker u. Feodor Lehmann in Berlin	Verf. z. Herstellung celluloidähnlicher Masse.
222 512 Zus. zu 211 198 21. 6. 1908	Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Verf. z. Beschleunigung der Erhärtung von Kondensations-Produkten aus Phenolen u. Aldehyden.
222 636 28. 6. 1909	Anna Lang geb. Neuperl in Osnabrück	Verfahr. z. Herstellung von Hornplatten aus Hörnern.
223 136 31. 1. 1906	Franz Mráz in Prag	Gummiersatzmasse a. Leim, Gelatine, Glycerin, Kautschuk als Füllmasse
223 2?2 23. 11. 1907	New-Jersey Patent Company in West-Orange, V. St. A.	Plastische Masse f. Schalldiagrammträger und verwandte Zwecke.
223 214 5. 6. 1909	Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers V. St. A.	Dichtungsmittel
225 121 Zus. zu 186 388 12. 2. 1904	Louis Collardon in Leipzig	Verf. zur Herst. einer für Buchdruckklischees u. andere Zwecke geeigneten Masse.
226 266 20. 6. 1901	Hans Schwarzenberg in Berlin	Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse
226 377 Zus. zu 214 592 14. 10. 1906	Elastische Radbereifungs-Pneum. Elasticum G. m. b. H., in Braunschweig	Verf. z. Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifung Fahrradschläuche usw.
226 987 6. 6. 1909	Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	Antifriktionsmaterial.
227 344 20. 12. 1906	Georg Heinrich Friedrich Pape in Hemmelingen bei Bremen	Verf. z. Herst. eines zu industriellen Zwecken geeigneten Rohmaterials aus Hochmoortorf
228 239 6. 3. 1907	Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Verf. z. Herst. von unlöslichen unschmelzbaren und als plastische Masse verwendbaren Kondensationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd.
228 261 22. 2. 1906	Société Française de la Viscose in Paris	Verf. zur Herst. einer homogenen Zellulose-Kautschukmischung.
228 286 22. 2. 1906	Sally Liesener in Schöneberg b. Berlin	Verf. z. Herst. einer feuerfesten und wasserdichten Masse.
228 867 10. 2. 1909	Dr. Fritz Gössel in Stockheim u. Dr. Arthur Sauer in Zwingenberg (Hessen)	Verf. z. Herst. eines Kautschukersatzes aus Sojabohnenöl
228 986 8. 2. 1906	Anna Weber geb. Bentmann in Köln a. Rh.	Verfahren zur Herstellung eines Fußbodenbelags.
229 384 22. 1. 1906	Dr. Mayer Wildermann in London	Verf. z. Zerleg. v. Rohkautschuk in wertvolle und minderwertige Anteile.
219 906 Zus. zu 225 249 28. 9. 1906	Hans Schwarzenberg in Berlin	Verf. zur Herstellung einer hornartigen Masse
221 122 2. 3. 1906	Max Walther in Köln	Verf. z. Herst. einer plastischen in großer Hitze nicht schwindenden Dichtungsmasse.

Digitized by Google

Nummer und Datum des Beginns d. Patentdauer	Name des Erfinders bezw. Patentinhabers	Gegenstand
231 239 Zus. zu 195230 29. 4. 1909	Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. Elbe	Verf. zur Gewinnung von reinem Kautschuk, reiner Guttapercha u. dgl. aus roher Handelsware.
231 160 22. 2. 1910	Richard Betzer in Bielefeld	Verf. z. Herst. einer dauernd plastisch bleibenden Masse f. Uebungszwecke im Konditorgewerbe.
233 394 27. 2. 1910	Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin	Verf. z. Darst. farbloser Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden.
233 803 31. 1. 1908	Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.)	Verf. z. Herst. von Kondensationsprodukten aus Phenolen u. Formaldehyd.
234 329 7. 11. 1909	Dr. Heinrich Liesekogel in Aschersleben	Verf. z. Herstellung einer plastischen Masse.

Referate

Aus der physikalischen Chemie des Kautschuks. Von Prof. Dr. **F. Willy Hinrichsen**-Friedenau. (Vortrag [illegible] Gesellschaft in Kiel 1911.)

Die Technologie des Kautschuks bietet dem physikalischen Chemiker zahlreiche dankbare Aufgaben. Der Vortragende berichtet zusammenfassend über einige nach dieser Richtung hin im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde ausgeführte Untersuchungen. I. Molekulargröße des Kautschuks. Entsprechend seiner kolloiden Natur besitzt der Kautschukkohlenwasserstoff sehr hohes Molekulargewicht, dementsprechend geben seine Lösungen keine Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Dies gilt auch für den ursprünglichen flüssigen Zustand des Kautschuks im Latex der kautschukliefernden Pflanzen, in denen man früher das Vorhandensein eines niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffes vermutet hatte. Im Sinne der Harriesschen Konstitutionsformel eines Dimethyl-cyklooktadiens, bei welcher Harries die Verkettung vieler solcher Achtringe mit Hilfe von Partialvalenzen annimmt, war die hohe Molekulargröße zu verständlichen, wäre ferner zu erwarten, daß bei Absättigung der doppelten Bindungen, z. B. bei der Addition von Brom, Aufspaltung in einzelne Achtringe vor sich gehen müsse. Die Untersuchung der Chloroformlösung von reinem Tetrabromid ergab aber, daß auch das letztere noch durchaus kolloide Eigenschaften und daher keine meßbare Molekulargröße besitzt. Auch Versuche mit anderen Derivaten des Kautschuks führten bisher nicht zu anderen Ergebnissen. II. Optische Aktivität der Kautschukharze. Die physikalisch-chemische Untersuchung, insbesondere die optische Prüfung der Kautschukharze läßt bestimmte Rückschlüsse auf die Herkunft von verschiedenen Kautschuksorten zu, als nach den bisherigen Untersuchungen an mehr als vierzig Sorten von Kautschukharzen nur die der Heveaarten stammenden Handelssorten optisch inaktive Harze lieferten. Dagegen weist die überwiegende Mehrzahl der Kautschukharze erhebliche optische Aktivität auf. Die Untersuchungen haben gleichzeitig einiges Licht in die Zusammensetzung der Harze gebracht, da sich ergab, daß ausschließlich die Begleitstoffe des Kautschukharzes (Zucker, Phytosterine usw.) als Träger der optischen Aktivität zu betrachten sind, während die Oxydationsprodukte des Kautschuks, die ebenfalls einen Teil der Harze bilden, optisch inaktiv sind. Die Untersuchungen sind sowohl am Rohkautschuk wie an vulkanisierten Materialien durchführbar. — III. Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. Die Erscheinungen der Vulkanisation des Kautschuks lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß bei der Einwirkung des Schwefels bezw. Schwefelchlorürs zunächst Adsorptionsvorgänge, alsdann chemische Umsetzungen vor sich gehen. Da Adsorptionen mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen, chemische Umsetzungen von festen Stoffen dagegen in der Regel längere Zeit erfordern, kann man auch z. B. bei der Kaltvulkanisation feststellen, daß im Augenblick der Berührung der Kautschukfelle mit der Schwefelchlorürlösung überwiegende Adsorption erfolgt, und daß dann im Verlaufe längerer Zeit das ursprünglich nur adsorbierte Schwefelchlorür chemisch mit dem Kautschuk reagiert. Die scheinbaren Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Arbeiten von Hinrichsen und Kindscher einerseits, von Spence andererseits finden in der Verschiedenheit der angewandten Versuchsbedingungen und der Dauer der Einwirkung ihre Erklärung.

Die Betrachtung der Vulkanisationsvorgänge vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre führt zu der Anschauung, daß die Schwefelkautschuke in chemischer Bindung auch bei niedrigeren Temperaturen als den in der Technik angewandten (130°) vor sich gehen muß. In der Tat gelang es, die Vulkanisation bereits bei etwa 30° durchzuführen, nur erforderte naturgemäß entsprechend den Regeln über die Reaktionsgeschwindigkeit die Einwirkung eine um so längere Zeit, je niedriger die Temperatur ist. Auch bei gewöhnlicher Temperatur muß die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen adsorbiertem und chemisch gebundenem Schwefel zugunsten des letzteren sich vollziehen, wie durch die Tatsache der sogenannten Nachvulkanisation bewiesen wird. Der in der Kautschukanalyse auftretende acetonlösliche oder „freie" Schwefel entspricht dem nur adsorbierten, der „gebundene" Schwefel dem chemisch gebundenen Anteil. Die neue Adsorptionstheorie, wie sie namentlich durch Wo. Ostwald vertreten wird, vermag dagegen den Unterschied zwischen freiem und gebundenem Schwefel nicht zu erklären. Da Adsorptionen ohne weiteres umkehrbar sind, wäre zu erwarten, daß durch bloße Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, der gesamte Schwefel wieder entfernbar sein müßte, wenn ausschließlich Adsorption stattgefunden hätte. Dies ist bekanntlich nicht möglich. Andererseits erscheint aber auch die Annahme, daß die Devulkanisierung des Kautschuks ein unlösbares Problem darstelle, nicht haltbar. Jede chemische Reaktion ist unter gegebenen Versuchsbedingungen umkehrbar. Nach dem vorher Gesagten ist es zu erwarten, daß die Entfernung des chemisch gebundenen Schwefels nicht auf physikalischem, sondern nur auf chemischem Wege gelingen wird. Es wird sich nur darum handeln, einen geeigneten Katalysator zu finden, der die Entschwefelung des einmal vulkanisierten Kautschuks unter Bedingungen bewirkt, bei denen das Kautschukmolekül noch nicht zerstört wird.

Autoreferat.

Spence, D. und Galletly, J. C.: „Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) auf Kautschuk." (The Journal of The American Chemical Society Vol. XXXIII, No. 2, Februar 1911.)

Obwohl Etard, Bredt, Jagelki, Henderson und dessen Schüler [illegible] über die Einwirkung des Chromylchlorids auf Terpene veröffentlicht haben, studierten sie nicht die Einwirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk, obwohl dieser mit den Terpenen nahe verwandt ist. Spence und Galletly untersuchten nun diesen Einfluß auf mehrere Rohkautschuksorten von ganz verschiedener botanischer Abstammung und fanden, daß in jedem einzelnen Falle das Chromylchlorid mit dem Kautschuk eine feste Verbindung eingeht, welche analog den Verbindungen des Chromylchlorids mit Terpenen die Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2(CrO_2Cl_2)$ hat. Diese Verbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich hingegen leicht in Wasser, durch welches sie zersetzt wird. Spence und sein Mitarbeiter fanden, daß das Verhalten des Chromylchlorids gegen Kautschuk nicht genau dasselbe ist wie bei den Terpenen; 1. ist die Einwirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk nicht von derselben Wärmeentwicklung begleitet wie bei den Terpenen, denn selbst in einer konzentrierten Lösung von Kautschuk in CS_2 findet bei Hinzufügung von Chromylchlorid nur eine schwache Wärmeentwicklung statt; 2. ist die Zersetzung des Kautschuk-Chromylchloridderivates durch Wasser keine so vollständige wie bei den analogen Terpenverbindungen. Das Kautschuk-Chromylchlorid-Derivat löst sich vollständig in Wasser und gibt eine vollkommen klare, aber dunkelgrün gefärbte Lösung; aus dieser Lösung kann durch Erhitzen eine braune flockige ölige Masse erhalten werden. Keines der Zersetzungsprodukte scheint mit Dampf flüchtig zu sein, wie dies bei den Terpenen der Fall ist. Bei der Zersetzung des Kautschuk-Chromylchlorid-Derivates durch Wasser und durch darauf folgendes Extrahieren der wässerigen Lösung mit Aether wurde eine Substanz im unreinen Zustande isoliert, welche die Aldehyd-Reaktionen zeigt und mit Phenylhydrazin ein Derivat gibt. Aus derselben wässerigen Lösung wurde eine unlösliche Substanz isoliert, welche Chrom und Chlor enthält und allem Anschein nach in ganz bestimmten Mengenverhältnissen. Letztere Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und hat ausgesprochen kolloiden Charakter. Durch Dialysieren der wässerigen Lösung des Kautschuk-Chromylchlorid-Derivates mit Wasser können das Chrom und das Chlor fast vollständig entfernt werden. Bei diesem Vorgange wird eine opalisierende kolloide Lösung erhalten, welche auch beim Kochen unverändert bleibt. Aus dieser Lösung wurden die beiden oben erwähnten Substanzen abgeschieden; dieselben sind mit derartigen Zersetzungsprodukten vermischt, welche ein wenig glänzendes Aussehen zeigen. Da die bei der Einwirkung des Wassers auf die Chromylchloridverbindung entstehenden Zersetzungsprodukte noch ferner kolloiden Charakter zeigen, so ergibt sich daraus, daß die Zersetzung des Kautschukchromylchlorid-Derivates keine so vollständige ist als im analogen Falle bei den Terpenen, wie auch andererseits die Einwirkung des Chromylchlorids auf Kautschuk keine so stür

Digitized by Google

erische ist wie auf Terpene. Spence und seine Mitarbeiter sind im Begriffe, den interessanten Charakter dieser Reaktionsprodukte näher zu studieren, um Klarheit in die Natur der Veränderungen zu bringen, welche sich bei der Oxydation des Kautschuks durch Chromylchlorid ergeben. Spence glaubt, daß die Friedelsche Reaktion über die Konstitution des Kautschukkohlenwasserstoffes wertvolle Aufschlüsse bringen wird. Im weiteren beschreiben die Autoren den experimentellen Teil auf das Ausführlichste. R. Ditmar.

Hinrichsen Willy und Kindscher Erich: „Zur unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid" (Gummi-[illegible] V. Jahrg. No. [illegible] S. 165—168.)

Die Autoren bestätigen die Beobachtungen von Spence und seinen Mitarbeitern. Im übrigen deckt sich die Abhandlung ungefähr mit der bereits referierten Abhandlung aus der Köthener Chemikerzeitung. R. Ditmar.

W. Esch und M. [illegible]: „Ueber die Wirkung des Bleioxyds bei der Heißvulkanisation des Kautschuks" („Technische Monatshefte" V. Jahrg. Märzheft 1911 S. 125—128.) Die gleichüberschriebene Mitteilung von Eugen Seidl in der „Gummi-Ztg." Jahrg. XV., S. 710 und S. 71[illegible] enthält schwerwiegende Fehler. Bleisulfid besitzt eine viel geringere Bildungswärme, nämlich nur 77 Joule (= „große" Joule, also Joule = „kleine" Joule) als Bleioxyd mit seinen 210 Joule. Die von Seidl gegebenen thermochemischen Daten sind falsch. Es muß richtig heißen:

4 Pb O fest + 4 S geschmolzen geben 3 Pb S fest + Pb SO₄ fest
— 840 J — 501 J — 231 J — 904 J + 4 x
4 x = 290 J = [illegible]53 Cal
x = 72,5 J = 17,64 Cal.

Ferner:

Pb O fest + H₂ S gasförmig geben Pb S fest + H₂ O gasförmig
— 210 J — 20,07 J — 77 J — 245,5 J + y
y = 92,43 J = 22,1 Cal.

Es ergab sich ferner, daß nach der letzten Formel auf 223,1 g Bleiglätte 18,016 g Wasserdampf hätte entstehen müssen, d. h. für 1 kg Bleiglätte 80,8 g Wasser. Es wurde aber bei der Nacharbeitung von Seidls Versuchen kein Wasser bemerkt, wenn Bleiglätte, Kautschuk (Para) und Schwefel auf 140—145° C. erhitzt wurden. Bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Schwefelwasserstoff ist die Bildungswärme des entstehenden Wassers das eigentlich Heizende. Würde diese Reaktion wirklich die hauptsächliche Ursache der Vulkanisationsbeschleunigung sein, dann müßte Zinkoxyd ebenfalls stark vulkanisationsbeschleunigend wirken. Tatsache ist aber, daß Zinkweiß in dieser Wirkung in keinem Verhältnis zur Bleiglätte steht.

Bei der Vulkanisation wird Bleisulfat und Bleisulfid nicht nur im Verhältnis 2 : 7, sondern im Verhältnis 1 : 4 und noch darüber hinaus gebildet. Wenn man annimmt, daß die Reaktion Pb O + S + 3 O = Pb SO₄ verläuft, so wirken die dabei erzeugten Wärmemengen, nämlich 223,1 g Pb O = 165,7 Calorien, enorm heizend. In praxi tritt sehr rasch eine Oxydation von Pb S zu Pb SO₄ nach folgender Formel ein:

Pb S + 4 O = Pb SO₄; hierbei entstehen 19[illegible],7 Calorien.

Parakautschuk ist reich an sauerstoffhaltigen Substanzen. Durch Entharzung werden diese Substanzen größtenteils entfernt. Daß die Bleisulfatbildung für die Heizwirkung hauptsächlich in Frage kommt, beweisen auch Mennige und Bleisuperoxyd durch ihre starken Wirkungen. R. Ditmar.

[illegible] N. und Schöb B.: „Untersuchungen über die Veränderung von Wasserstoff in Gasballons" (Chemiker-Zeitung, Cöthen, XXXI. Jahrgang Nr. 43, S. 1[illegible]3—40[illegible].)

Ueber die Veränderung der Auftriebe von Ballons liegen eine Reihe praktischer Erfahrungen, ebenso Untersuchungen über die Gasdichtigkeit verschiedener Ballonstoffproben vor, allein es fehlt eine systematische Untersuchung dieses Gebietes. Die Veränderung von Wasserstoffgas im Ballon beruht auf Verlust durch Ausströmen des Gases und auf der Diffusion. Die Folge davon ist eine Verminderung der Tragfähigkeit des Ballons. Coen und Schöb stellten die Veränderungen des Wasserstoffes im Ballon in seinen Formen durch Diffusion fest. Die ersten Versuche erstreckten sich auf einen kleinen Versuchsballon in der Form der Zeppelinluftschiffe der Firma A. Riedinger in Augsburg. Die Daten des Ballons waren folgende: Inhalt 46 l, Länge 1,40 m, größter Durchmesser 23 cm, Gewicht 42 g. Die Hülle des Ballons bestand aus dubliertem Ballonstoff und besaß fünf Klebnähte in der Längsrichtung. Die Resultate, welche die beiden Forscher erhielten, sind nicht einwandfrei, da der Ballon undicht war. Zu besseren Resultaten gelangten Coen und Schöb durch Untersuchungen an dem Gebrauchsballon [illegible] der Münchener Parseval-Luftschiffahrts-Gesellschaft. Die Daten des Luftschiffes waren folgende: Nutzbarer Inhalt 4500 cbm, Länge 80 m, größter Durchmesser 14 m, Gewicht der Gondel 30 Ztr., Anzahl der Luftballonetts 2. Die Ballonhülle ist aus dubliertem Ballonstoff von der Firma A. Riedinger in Augsburg gefertigt. Die Qualität des Wasserstoffes schwankte bei den einzelnen Lieferungen:

es wurde gefunden	O [illegible] Vol.%	H [illegible] Vol.%	N [illegible] Vol.%
im Durchschnitt	O 0,27%	H [illegible],5%	N 1,[illegible]3%

Der Auftrieb beträgt für 1 cbm 1181 g. Die Probenahme erfolgte in der Ballonhalle in Zeiträumen von ca. einer Woche. Die Proben wurden aus verschiedenen Höhen des Ballonkörpers entnommen und zwar stammen Proben A aus der obersten Geschichte 2,5—3 m von der Ballondecke entfernt und wurden durch ein Seitenventil entnommen; Proben B aus der mittleren Geschichte 7 m vom Ballonboden entnommen durch ein Bodenventil des Ballons. Proben C aus der untersten Geschichte 2 m von dem Ballonboden, entnommen durch ein Bodenventil des Ballons. Die Ergebnisse der Versuche sind nicht eindeutig, da die Proben nicht immer sofort nach den Fahrten entnommen werden konnten. Die Versuche ergaben jedoch mit Sicherheit, daß das Gas im Ballonkörper in seiner Ruhelage starke Schichtbildung zeigt, entsprechend den Diffusionsgesetzen, daß der spezifisch leichtere Stickstoff der Luft leichter durch die Hülle in den Ballon diffundiert als der Sauerstoff, und daß je reiner und leichter, d. h. je hochprozentiger an Wasserstoff das Füllgas ist, desto schneller die Diffusion der Luftbestandteile in den Ballon und damit eine Verschlechterung des Gases erfolgt, denn schon nach 4 Stunden Fahrt hat das Füllgas 3,1% Wasserstoff verloren, während es nach weiteren 12 Stunden Fahrt nur einen Verlust von 1,2% Wasserstoff zeigte.

Die beobachtete Schichtbildung veranlaßte die Autoren, die Diffusion bei einem in der Halle ruhenden Ballon zu untersuchen. Für diesen Zweck stellte das Königliche Luftschiffer-Bataillon, Reinickendorf-West bei Berlin den Freiballon „Reiher" zur Verfügung. Daten des Freiballons „Reiher": Inhalt 265 cbm, Durchmesser 11 m, Gewicht: Hülle mit Kordierung 136 kg, Ventil mit Leine und Block 9 kg, Netz mit Kleinen [illegible] kg, Gesamtgewicht 159,5 kg. Die Hülle des Ballons ist von der Firma Metzeler, München, geliefert worden und stellt einen dublierten Ballonstoff dar.

Die Proben wurden entnommen:

1. in Höhe von 10 m vom Ballonboden
2. „ „ „ 8 „ „ „
3. „ „ „ 6 „ „ „
4. „ „ „ 4 „ „ „
5. „ „ „ 2 „ „ „

Die fortlaufenden Untersuchungen am Ballon „Reiher" haben mit Sicherheit ergeben, daß bei einem mit Wasserstoff gefüllten Ballon entsprechend dem Diffusionsgesetze ein Eintritt der umgebenden Luft in den Ballon, d. h. eine Verschlechterung des Füllgases, und ein Austritt des Wasserstoffes aus dem Ballon, d. h. Verlust an Füllgas stattfindet. Die Geschwindigkeit der Diffusion der Luft in den Ballon ist bei den vorliegenden Versuchen eine relativ geringe gewesen, denn erst nach zwei Tagen [illegible] hatte das Füllgas 0,43% an Wasserstoff durch Ersatz desselben durch die Luftbestandteile verloren und erst nach dreiwöchentlichem Stehen war der durchschnittliche Wasserstoffgehalt von 98,4 auf 83,0% gesunken. Diese geringe Geschwindigkeit ist indessen auf den Einfluß einer Reihe besonders günstiger Faktoren zurückzuführen. Der Ballon hatte eine gute undurchlässige Hülle, die durch häufige Fahrten und damit verbundenen Einflüssen der Witterung noch nicht gelitten hatte. Günstig waren ferner die Umstände, daß der Ballon in der Halle vor Wind und Sonne geschützt stand und großen schnellen Temperaturschwankungen — die Temperaturen am Ballon schwankten während der Versuche zwischen 9° und —1° C. — nicht unterworfen war. Die Versuche gaben eindeutig Aufschluß über die Art und Weise der Diffusion der Luft in den Ballon.

Die Autoren untersuchten auch, welchen Anteil die Verschlechterung des Gases durch Diffusion der Luft und der Gasverlust des Ballons an dem Auftriebsverlust nach dreiwöchentlichem Stehen haben. Es gingen 1,3 kg Auftrieb verloren, d. h. es sind 1[illegible]1 cbm Gas aus dem Ballon durch Verlust verschwunden. Ferner verhält sich der Auftriebsverlust durch Gasverlust zu dem durch Gasverschlechterung wie 203 : 118, d. h. wie 63,4 : 36,6%. Aus dem Ballon übergegangen sind [illegible]8,4 — 4,3 = 745,1 cbm H, in den Ballon hereingegangen 81 — 6,6 = 74,4 cbm Luft. Nun sollten sich nach dem Gesetze die diffundierten Mengen von Wasserstoff und Luft wie 1 : 14,1 = 1 : 3,79 verhalten, während sich in Wirklichkeit die diffundierten Mengen der Gase verhalten wie 74,4 : 268,3, d. h. wie 1 : 3,5.

E. Schmidt: Zur Kenntnis des Norgins. (Chem.-Ztg. 1910, 1146.) Die neue Appreturmasse Norgine ist das lösliche Natrium-Ammoniumsalz der sog. Laminarsäure, einer der Klasse der Kohlenhydrate sehr nahestehenden Substanz mit ausgesprochenem Säurecharakter. Der (aus der Nordsee und dem nördlich-atlantischen Ozean stammende) Tang besteht in der Hauptsache aus faserartiger Zellulose, Farbstoffen und unlöslichem Kalk-Magnesium-Salze der Laminarsäure. Die Herstellung des Norgine aus den Seetangpflanzen erfolgt nach Patenten von Axel Krefting und der Compagnie Internationale de Norgine in Paris, und in Aussig a. E. befindet sich eine Chemische Fabrik Norgine von Dr. V[illegible] Stein. — Norgine ist ein geruchloses, trockenes, [illegible] Produkt, das in Form von unregelmäßigen Körnern oder Schuppen mehr oder weniger gefärbt in den Handel kommt. In Wasser quillt Norgine auf, geht dann als schleimige Lösung über (braungelb, undurchsichtig, kolloidal), welche für die Appretur sehr wertvolle Eigenschaften besitzt: hohen Viskositätsgrad und große Klebekraft wie Tragant, Leim etc. — Autor untersuchte bei verschiedenen Marken den Viskositätsgrad, Aschengehalt, Stickstoffgehalt, Verhalten gegen Säuren und eine Reihe von chemischen Reagentien. —t.

Digitized by Google

Bücher-Besprechungen.

Grundriß der Kolloidchemie von Dr. Wo. Ostwald, Privatdozent an der Universität Leipzig. — Zweite, völlig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. — Mit zahlreichen Textfiguren und einem Porträt von Thomas Graham. — Erste Hälfte. — Verlag von Theodor Steinkopff in Dresden. 1911. — Preis Mk. 9.—.

Die Kolloidchemie ist nicht als die „Lehre von den kolloiden Stoffen", sondern als „die Lehre vom kolloidalen Zustand der Stoffe" zu bezeichnen; je komplizierter nun die konstitutive Zusammensetzung eines Stoffes ist, umso größer ist meist die Wahrscheinlichkeit, die betreffenden Verbindungen in kolloidalem Zustande [illegible] zu halten. — Der vorliegende Band umfaßt folgende Kapitel: Allgemeine Topographie kolloider Systeme. Beziehungen zwischen Formart und allgemeinen Eigenschaften kolloider Systeme. Allgemeine Energetik der Dispersoide. Die Verbreitung des kolloiden Zustandes und der Begriff der Kolloidchemie. In anschließenden vier Kapiteln wird die [illegible] des kolloiden Zustandes abgehandelt. Es folgen nun die mechanischen Eigenschaften kolloider Systeme als Anfang der speziellen Kolloidchemie.

Das ganze Gebiet befindet sich in lebhafter Entwicklung und der als Herausgeber der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide und der Kolloidchemischen Beihefte bekannte Autor steht mitten in der Bewegung. Es ist daher begreiflich, daß die zweite Auflage des vorliegenden Werkes wesentliche Änderungen gegenüber der im Jahre 1909 erschienenen ersten Auflage zeigt. Zwei Jahre sind für einen jungen Wissenszweig ein verhältnismäßig langer Zeitraum. — Für die Kunststoffe ist die Kolloidchemie von größter Bedeutung, aber vielleicht wird man — nach der jetzigen [illegible] Deutung [illegible] — diese Wissenschaft richtiger als Kolloidphysik bezeichnen. Auf alle Fälle ist das Studium der betreffenden Erscheinungen nicht nur höchst interessant, sondern auch praktisch wichtig.

Patent-Bericht.

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

Britisches Patent Nr. [illegible]/1910. Georges Charles Léonce Forel in Lyon. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man überstreicht ein Gewebe mit einem Firnis der gewünschten Farbe, sodaß der Firnis das Gewebe zum Teil durchdringt und vereinigt dann das Gewebe mit einem Vließ aus vegetabilischen oder animalischen Fasern mit Hilfe eines Bindemittels, indem man das Ganze rollt und event. nochmals mit dem Firnis behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 421431. Firma W[illegible] [illegible] und Kunstlederwerke Josef [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man kocht Rohgewebe in einem Bade aus Terpentin, Naphthalin, Weingeist, Holzöl, Leinölfirnis od. dgl., Gummi arabicum, Öl oder Fett, fügt den Lösungen dieser Mischung Farbstoffe zu und unterwirft das imprägnierte Gewebe schließlich einer längeren Behandlung mit einer Farbbrühe. Um die Oxydation der trocknenden Öle zu beschleunigen, setzt man der Mischung [illegible] oder dgl. zu. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 233766 vom 16. 4. 1909. Alexander Mikolic in Budapest. Verfahren zur Herstellung von wasserdichten Anlegeschichten für Vergoldungen. Das entsprechend zugeschnittene Band wird mit einer wässerigen Hühnereiweißemulsion behandelt, darnach in noch feuchtem Zustande mit einer an sich bekannten Mischung von geschmolzenem Harz, Terpentin, Firnis, Bleiweiß und Mineralfarbe bestrichen, sodann in beliebiger Weise getrocknet, um hierauf nach vorherigem Einweichen in Wasser auf einer Seite mit einer durch erhöhten Bleiweißgehalt veränderten Harz-Terpentin-Firnis-Eiweiß-Mineralfarbenmischung, auf der anderen Seite mit einem an sich bekannten Gel überzogen zu werden. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent Nr. 234028 vom 21. 2. 1908. Knoll & Co., Chemische Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Behandlung geformter Azetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und des Aufnahmevermögens für Farbstoffe. Es wurde gefunden, daß durch Behandlung geformter Azetylzellulose mit Lösungen anorganischer Säuren eine ähnliche Oberflächenveränderung wie durch Gemenge organischer Stoffe und deren Lösungen in Wasser hervorgerufen wird, die sich durch besonders starke Quellung zu erkennen gibt. Mit dieser Quellung geht eine besonders starke Erhöhung des Absorptionsvermögens für Farbstoffe beim Färben nach jedem alten Verfahren Hand in Hand. Auch wird in gleicher Weise das Aufnahmevermögen von Aminen und Phenolen erhöht, die dann auf der Faser nach bekannten Methoden in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die selbst schon Farbstoffe sind und auf der Faser nach bekannten Methoden vertieft werden können. Zugleich wird durch diese Behandlung der Azetylzellulose mit Lösungen anorganischer Säuren die Elastizität der Azetylzellulose ganz wesentlich erhöht, obwohl keine nennenswerte hydrolytische Spaltung bei so behandelter Azetylzellulose nachzuweisen ist. Beispielsweise läßt man Fäden oder Films aus Azetylzellulose in konzentrierter wässeriger Salzsäure oder einer anderen ähnlich wirkenden Säure von passender Konzentration etwa fünf Minuten quellen. Wird die Azetylzellulose alsdann mit Wasser gewaschen, so hat sie auch nach dem Auftrocknen vorzügliche Elastizitätseigenschaften und kann nach dem Waschen, bevor sie aufgetrocknet ist, mit Farbstoffen besonders leicht und satt in wässerigen Lösungen gefärbt werden. Z. B. wird Methylenblau so reichlich absorbiert, daß nahezu schwarze Farbtöne erzielt werden, was nach dem Verfahren gemäß Patent 199459 nicht in demselben Maße erreicht wird. Auch Amine und Phenole, z. B. Anilin und β-Naphthol, werden nach solcher Quellung von Azetylzellulose viel leichter und reichlicher z. B. aus verdünnten wässerigen Lösungen aufgenommen, als das nach dem Verfahren des Patentes 198008 der Fall ist, so daß auch hier gegenüber dem Patent 198008 durch die Behandlung der Azetylzellulose mit anorganischen Säuren auch im übrigen bekannten Verfahren tiefere Farbtöne auf der Faser erzeugt werden können. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b).

Französisches Patent Nr. 421354. Adolphe [illegible]. Apparat zum [illegible] kautschukhaltiger Pflanzen oder anderer Stoffe. Der Apparat ist derart eingerichtet, daß der Behälter für das Rohmaterial oder das bereits behandelte Material eine horizontale und vertikale Schüttelung ausführen kann. K.

Französisches Patent Nr. 422402. The [illegible] Rubber Washing Company Limited und [illegible] Mitchell Duncan. Apparat zum Entfernen der Fremdstoffe aus Kautschuk, Guttapercha und dgl. Der Apparat ist so eingerichtet, daß die aus dem Kautschuk mittels Wasser herausgewaschenen Verunreinigungen in diesem in Suspension gehalten und verhindert werden, von dem Kautschuk wieder aufgenommen zu werden. Zu diesem Zwecke sind in der Nähe des Bodens des mit Walzen ausgestatteten Waschgefäßes Rührer vorgesehen, die das Waschwasser in Bewegung erhalten. K.

D. R. Patent Nr. 233803 vom 31. 1. 1908. Dr. Leo Baekeland in Yonkers, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Man setzt eine Mischung aus Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukte der vereinten Wirkung von Wärme und Druck so lange aus, bis das sich ergebende Kondensationsprodukt darin unschmelzbar und unlöslich ist. Zwecks Herstellung von Gebrauchsgegenständen werden der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukten geeignete Füllmaterialien vor oder während der Reaktion zugesetzt. K.

Britisches Patent Nr. 2027/1910. François [illegible] und Raoul [illegible] in Villeurbanne (Rhône). Verfahren um Kasein plastisch zu machen. Gefälltes getrocknetes Kasein wird mit 3% [illegible] im Autoklaven unter Druck auf 120° C erhitzt und dann durch feine Öffnungen in Wasser hineingepreßt. K.

Britisches Patent Nr. [illegible]/1910. William Godson Lindsay in New York. Herstellung einer Masse. Eine feste, widerstandsfähige Masse wird durch Mischen von Azetylzellulose, Triphenylphosphat und Harnstoff erhalten. K.

Britisches Patent Nr. 11711/1910. Henry Cowan und John Laing in Berwick-upon-Tweed. Masse zur Herstellung von Messergriffen, Isolierkörpern u. dgl. Ein Gewebe wird imprägniert oder überzogen mit einem Gemisch von Schellack, [illegible] und anderen Substanzen. K.

Britisches Patent Nr. 2[illegible]/1910. Firma W. Pahl in Dortmund. Verfahren zum Koagulieren des Kautschukmilchsaftes. Zum Koagulieren des Kautschuks wird Kohlensäure verwendet. K.

Britisches Patent Nr. 27394/1909. Ernest Black in London und George Allison [illegible] in Liverpool. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt auf Hemiterpene (Isopren) oder Kohlehydrate (Inosit, Bornesit, Matezit, Dambonit) Gärungserreger einwirken, die sich in Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. enthaltenden Pflanzen und im Boden finden. K.

Französisches Patent Nr. 421438. Arthur Thomas Collier. Verfahren zur Herstellung eines dehnbaren Stoffes mit Hilfe von Kautschuk oder anderen Substanzen. Kurze, stark gedrehte Fäden werden nach eventueller Imprägnierung mit einer dünnen Kautschuklösung mit plastischem Kautschuk oder einer Kautschukpaste innig gemischt, geformt und dann vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 422419. Wladimir [illegible]. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen mit Hilfe von Gelatine u. dgl. und geeigneten Lösungsmitteln. Man behandelt die Gelatine mit Azetaldehyd oder anderen mehr als ein Atom Kohlenstoff enthaltenden Aldehyden unter eventuellem Zusatz von Tannin oder dessen Kondensationsprodukten mit Aldehyden. K.

Französisches Patent Nr. 422486. Aquiles Cunha [illegible] und [illegible] Verfahren zum Entziehen des Milchsaftes aus Kautschuk enthaltenden Bäumen. Man saugt oder preßt mit Hilfe geeigneter die Rinde der Bäume durchdringender Apparate den Saft aus den Pflanzen. K.

Digitized by Google

Französisches Patent Nr. 421 827. Charles Damiens und Eugène Fontenet. Verfahren, dem Kautschuk seine Brüchigkeit zu nehmen, ihn nichtgleitend zu machen und seine Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Zu diesem Zwecke verleibt man dem Kautschuk sehr feine Pulver harter Körper wie Karborundum, Kieselsäure u. dgl. ein. K.

Französisches Patent Nr. 423 133. Georges-Delphin-Charles Désiré Joseph Godel. Verfahren zum Regenerieren des Kautschuks. Die Kautschukabfälle werden in bekannter Weise entschwefelt und in der Hitze mit einem vulkanisierbaren Öl (Leinöl) und einem Kohlenwasserstoff (Petroleum) behandelt, das den Kautschuk aufzuquellen bzw. in demselben zu lösen vermag. Die erhaltene Masse wird alsdann nach Zusatz von Schwefel im Autoklaven unter einem Druck von 4 Atmosphären vulkanisiert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44 781. Eugenio Rosalniol Piacenza (Italien). Verfahren zur Behandlung von Knöpfen oder anderen Gegenständen aus Dumpalmnuß. Die Gegenstände werden auf warmem Wege in einer Lösung von Marseillerseife entfettet, auf warmem oder kaltem Wege mit einer Natriumaluminatlösung (und ev. Kaliumpermanganatlösung und Natriumbisulfitlösung) gebleicht und unter Zusatz von in Alkohol gelöstem Kolophonium und Lack poliert. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44 885. Dr. Meyer Wildermann in London. Verfahren zur Herstellung eines Alkali- und säurebeständigen Ebonits aus Kautschuk und Schwefel unter Zusatz von Graphit. Der Kautschuk wird mit soviel Schwefel, als zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$ ausreicht, unter Zusatz von 8—15% Graphit gemischt und die Mischung übervulkanisiert, und zwar bei reinen Ebonitwaren bei der üblichen Vulkanisationstemperatur wesentlich länger als 12 Stunden und bei Bekleidung aus Eisen mit Ebonit etwa 12—24 Stunden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44 898. François Lebeall in Villeurbanne und René Daugeniga in Lyon (Frankreich). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Kasein wird mit einem Keton, wie Azeton oder einem Derivat desselben, allenfalls nach vorheriger Zufügung einer Säure unter Druck behandelt und dann das Gemenge in fein verteiltem Zustande in warmes oder kaltes Wasser gegossen. Zweckmäßig wendet man hierbei frischgefälltes und zwar vorzugsweise heiß gefälltes Kasein an. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 44 901. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung gelatinierter Zelluloseverbindungen aus Zelluloseazetaten. Man behandelt Zelluloseazetat mit Tetrachloräthan als Verflüssigungsmittel unter Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln (Azeton, Alkohol, Chloroform). K.

Amerikanisches Patent Nr. 983 869. George W. Rowe und Guy A. Hennald in Hampton (U. St. A.). Masse. Zur Herstellung von Füllungen u. dgl. geeignetes Material von geringem Gewicht und guter Haltbarkeit erhält man durch Mischen von gebranntem Gips, geschrotenen Getreidekörnern, Leim und Alaun. K.

Amerikanisches Patent Nr. 936 656. Leo H. Baekeland in Yonkers. Herstellung geformter Artikel. Man führt die Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd nur teilweise durch, formt die erhaltene Masse unter Druck und führt sie sodann in das unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukt über. K.

Amerikanisches Patent Nr. 939 982. Francis J. Conboy in Auburn (New York). Masse. Man mischt Asbest, Teer oder Pech, Baumwoll- oder ähnliche Fasern und Carnauba- oder ein anderes Wachs. K.

Amerikanisches Patent Nr. 941 586. Valentin Albert Nordt in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Isoliermaterial. Holzkohlenstückchen werden in ein Bad von flüssigem Harz, Pech, Asphalt oder dgl. eingerührt und das erhaltene Gemisch wird in Formen gepreßt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 943 167. John F. Norman in Lima (U. St. A.). Masse. Zerkleinerte Knochen, Zement und Blut bilden die Bestandteile der ein gutes Bildungsmaterial darstellenden Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 943 638. Pierre Milon Bernadenge in Paris. Herstellung von Kautschuk und Zellulose enthaltenden Produkten. Kautschukmilchsaft wird mit einer Lösung von Zellulose (Viskose) gemischt und dann das Gemisch zum Koagulieren gebracht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 964 004. Leonard Essmann in Riga-Thonnendorf in Kurland. Herstellung einer festen Masse aus Kasein. Man erhitzt Kasein allmählich auf über 100° bei Atmosphärendruck, rührt dabei beständig die Masse um und preßt sie in dem erhaltenen gekörnten Zustande in Formen, trocknet und behandelt sie mit Formaldehyd. K.

Amerikanisches Patent Nr. 964 464. Byron B. Goldsmith in [illegible] (U.-St. A.). Gehärtete Kaseinmasse. Man unterwirft das Kasein der gleichzeitigen Einwirkung von Formaldehyd und β-Naphthol. K.

Amerikanisches Patent Nr. 964 098. Georges Ferdinand Flamant in Paris. Verfahren zur Trennung des Kautschuks von harzigen Substanzen. Man fügt zu dem Kautschuk-Harzgemisch ein Kautschuklösungsmittel nur in solcher Menge, daß der Kautschuk in gelatinösen Zustand übergeführt wird, behandelt die Masse in einem geeigneten Apparat unter kräftigem Umrühren mit einem Harzlösungsmittel, sammelt letzteres nach dem Dekantieren in einem Verdampfer und vertreibt es schließlich durch Erhitzen eventuell im Vakuum. K.

Amerikanisches Patent Nr. 965 621. Hans Lebach in Ludwigshafen a. Rh. (Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen). Verfahren zum Härten der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. Vor dem vollständigen Erhärten der Kondensationsprodukte wird eine die Erhärtung beschleunigende Substanz — eine Säure oder solche abspaltende organische oder anorganische Verbindung (z. B. Ester oder Aluminiumchlorid) — hinzugegeben. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Ausdehnung des Kautschukverbrauches. Herr Generaldirektor Hoff, Vorsitzender des Centralvereins Deutscher Kautschukwaren-Fabriken Harburg, berichtete über die Möglichkeit einer weiteren Ausdehnung des Kautschukverbrauchs und über Altgummi. Wenn man die in der letzten Zeit in verschiedenen Fachblättern veröffentlichten und von ernster Seite zusammengestellten Daten über die Zunahme des künftigen Rohgummi-Imports liest, so muß man der Befürchtung Raum geben, daß diese Daten geeignet sind, in vielen Kreisen Bedenken zu erregen, ob der Konsum in der Lage sein wird, diese enormen Quantitäten in so kurzer Zeit auch glatt aufzunehmen. Diese Befürchtung teile ich nicht, und mit mir wohl auch die größte Anzahl meiner Herren Kollegen. Die Verwendbarkeit von Gummi ist eine so verschiedenartige und allgemeine wie wenig anderer Artikel. Es gibt kaum einen Zweig der Wissenschaft oder Technik, kaum eine Branche, die nicht auch den Kautschuk gebraucht, und in der sich der Verbrauch, wenn nicht gerade ein hoher Preis des Rohmaterials hindernd im Wege steht, in viel höherem Maße steigern müßte. Selbst wenn man annimmt, daß nicht nur mit einer Steigerung der Produktion des Rohgummis, sondern auch mit einer dementsprechenden Steigerung des Altmaterials gerechnet werden muß, hege ich keine Befürchtung für die Aufnahmefähigkeit des Konsums. Dem Preise entsprechend wird sich Gummi und Altgummi seine Konkurrenten suchen, um mit diesen in aussichtsreichen Wettbewerb zu treten. Vergleicht man die heutige Anzahl der Gummifabriken, ihre Größe und Leistungsfähigkeit mit der Anzahl, Größe und Leistungsfähigkeit von 10 bis 15 Jahren, so muß man zugeben, daß die Produktionssteigerung der Industrie absolut nicht im Einklang steht mit der Steigerung der Produktion des Rohmaterials. Während man bei der Produktion von Rohgummi in den letzten 8 bis 10 Jahren eine Steigerung von ungefähr 6% nach den besten und meiner Ansicht nach verläßlichsten Statistiken konstatieren kann, schätze ich die Steigerung der Fabrikation auf eine bedeutend größere. Dies wurde natürlich nur ermöglicht einesteils durch eine stärkere Verarbeitung von Surrogaten und anderenteils vor allem durch Wiederverwendung von Altgummi, dessen Verwendung in so ausgiebigem Maße wie heute allerdings erst durch die großen Fortschritte in der Regenerierung des Altmaterials ermöglicht werden konnte.

Genaue Angaben über die Quantitäten von Altgummi und Regeneraten, welche die einzelnen Fabriken verarbeiten, sind außerordentlich schwer zu erhalten. Ich möchte sagen, es ist wohl unmöglich, dieselben zu bekommen, da die Fabriken hierfür keine Angaben machen und die Statistiken über die Ein- und Ausfuhr dieser Artikel nicht zuverlässig sind. Ich glaube indessen nicht fehlzugehen, wenn ich behaupte, daß bei einer Fabrik mit Durchschnittsfabrikation der Verbrauch an Altgummi und Regeneraten den Verbrauch an Rohgummi übersteigt. Wie enorm der Konsum von Regeneraten gewachsen ist, dafür möchte ich anführen, daß um das Jahr 1880 die gesamte Einfuhr des damals unter dem Namen Mitchel verwendeten Regenerats, das größtenteils nur in Amerika hergestellt wurde, nach ganz Oesterreich-Ungarn für alle Fabriken ungefähr 4 Tons pro Jahr betrug, während 10 Jahre später eine einzige Fabrik mehr als das Zehnfache hiervon verarbeitete. Nach den mir aus diesen Kreisen gewordenen Mitteilungen hat die Verwendung von Regeneraten sich in den letzten 5 Jahren verdrei- oder vervierfacht, und nach den Daten, die mir von einigen Fabriken, welche Regenerate erzeugen, zugingen, muß ich annehmen, daß der Bedarf an Regeneraten den Rohgummibedarf bedeutend übersteigt, da ja die Regenerate nicht allein in Spezialfabriken erzeugt werden, sondern auch die größte Anzahl der Gummifabriken selbst Regenerate erzeugt. Allerdings sind einige Fabrikanten der Meinung, daß durch die größere Verwendung von Regeneraten die Verwendung von Altgummi in der Art und Weise, wie sie vor der großen Entwicklung des Regenerierverfahrens üblich war, nachgelassen hätte; die Händler dieser Artikel sind jedoch entgegengesetzter Meinung.

Wie sehr Altmaterial und Regenerate heute in der Fabrikation in die Höhe gegangen sind, das illustriert auch die enorme Preiserhöhung, welche diese Materialien gegen früher erfahren haben. Zwar fluktuiert der Preis teilweise wie der des Rohgummis, aber trotzdem sind die Preissteigerungen dieser immer noch verhältnismäßig größer als die des Rohmaterials. Als Beispiel hierfür möchte ich den Preisstand für Altgummi mit Einlage anführen, den man vor 10 Jahren ungefähr noch für 50 bis 60 Mark pro Tonne erhalten konnte, während der heutige Preis zwischen 250 und 350 Mark schwankt. Ich erinnere

Digitized by Google

mich noch einer Zeit, daß Fabriken es nicht der Mühe für wert hielten, diese Abfälle zur Wiederverarbeitung zu sammeln, dieselben vielmehr als Feuerungsmaterial mit verwendeten. Diese große Verarbeitung von Altgummi, werde eher ein Zeichen für die vielseitige Verwendbarkeit, ich möchte sagen für die Unersetzbarkeit von Gummi ist, beweist zur Genüge, daß eine Ausdehnung des Konsums eine sehr leichte sein muß. Auf jeden Fall sind alle Materialien, die mit mehr oder weniger großen Quantitäten Altgummi fabriziert werden, nicht von derselben guten Qualität, als wenn zu denselben nur reiner Rohgummi verwendet würde. Infolgedessen sind auch viele Artikel qualitativ minderwertiger geworden und leisten nicht immer das, was dieselben Fortschritte in der Fabrikation [illegible] früher geleistet haben. Daß es durch diesen Umstand Konkurrenzfabrikaten aus anderem Material möglich wurde, bei der gleichen Preislage sich vorteilhafter zu stellen, ist erklärlich und die Folge davon war ein Verdrängen des Gummis aus seiner Verwendung. Ich könnte unendlich viele technische Verwendungsarten anführen, möchte mich jedoch auf einige wenige beschränken und nur Brauerschläuche, Deckelriemen bei der Papierfabrikation, Dichtungen jeglicher Art erwähnen, deren Verbrauch absolut nicht im Verhältnis, wie er hätte gehen sollen, gewachsen, sondern teilweise zurückgegangen ist. Andererseits sind auch durch die Preissteigerung des Rohmaterials viele Artikel in ihrer Ausdehnungsfähigkeit zurückgehalten, da sie den Anforderungen, welche der Massenverkauf an ihnen verlangt, den Konkurrenzartikeln aus anderem Material gegenüber nicht mehr gewachsen sind. Ich möchte hier auf die Fabrikate von Gummispielwaren und Spielbällen hinweisen, die trotz des großen Bevölkerungszuwachses und der teilweise geringeren Lebenslage in Deutschland eine entsprechende Konsumsteigerung nicht mitgemacht haben. Ja, man kann bei einzelnen Artikeln an dem Konsum deutlich konstatieren, wie die Höhe des Preises für das Rohmaterial erschwerend auf den Konsum des Artikels wirkt.

Ein besonders großes Feld der Verwendung könnte sich aber das Gummi wieder zurückerobern in der elektrotechnischen Fabrikation, wo die Not diese heute dazu getrieben hat, alle möglichen mehr oder weniger geeigneten Ersatzmaterialien anzuwenden. Dasselbe gilt für die Fabrikation von Radiergummi und sog. Kunstgummi, aus welchem alle möglichen kleinen Bedarfsartikel gefertigt werden, die ungefähr gummiähnliches Verhalten zeigen, deren Lebensfähigkeit aber nicht von besonderer Dauer ist und die sofort verschwinden würden, wenn man entsprechend billiges Gummimaterial zu ihrer Herstellung verwenden könnte.

Falls uns nun in wenigen Jahren das Rohmaterial in überreichlichem Maße zur Verfügung stehen wird, so werden wir in der Lage sein, alle Positionen, die wir lediglich infolge teueren Rohmaterials verloren haben, wieder zu gewinnen. Da dementsprechend die Verwendung von Regeneraten auch zurückgehen muß, die Fabrikanten von Regeneraten jedoch sicher nicht beabsichtigen, ohne Kampf den Schauplatz abzutreten, so werden wir genötigt sein, neue Artikel aufzunehmen, und dasselbe, was uns bei teurem Rohmaterial passiert ist, wird anderen Fabriken erblühen. Das Gummi, sei es Rohgummi, sei es Regenerat, wird, wo irgend eine Verwendungsmöglichkeit vorliegt, sich seinen Standpunkt an der Sonne zu erkämpfen suchen. Ich möchte hier einige Fabrikationszweige anführen, in welchen Rohgummi möglichst erweiterte Anwendung finden wird, und zwar:

1. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß [illegible] und Fußbodenbelag aus Gummi bei gleichem Preisverhältnis dem Linoleum überlegen sein werden.

2. Die Verwendung von Spielwaren, Bällen, Artikeln der Kammacherei, Schmuck- und Toilettegegenständen aus Hartgummi wird sicher bei billigem Rohmaterial sehr zunehmen.

3. Emaillierschalen. Die Verwendung von Kautschuk zu Ueberzügen für Gegenstände, welche Witterungs- und entsprechenden Einflüssen bereits ausgesetzt sind, wird bei entsprechendem Preise sicherlich große Fortschritte machen.

4. [illegible]. Auch in dieser Industrie wird die Verwendung von Gummi ernstlich in Betracht zu ziehen sein. Dasselbe gilt auch für das Imprägnieren von Stoffen der Textilbranche, wofür man heute vielfach zu anderem Material übergegangen ist, bei entsprechend billigem Preise jedoch sicher ein Imprägnieren mit einem so zuverlässigen Material wie Gummi vorziehen würde.

5. Wandbekleidung, Fliesen. Auch hierfür würde statt Porzellan und Tonfliesen für viele Räume ein Gummibelag vorzuziehen sein.

Eine ganz besondere Verwendung würde sich für Gummi bzw. Hartgummi auch in der Holzindustrie ergeben, da eine Verwendung als Fourniere sicherlich aussichtsreich ist.

Diese Zusammenstellung wird wohl jedermann davon überzeugen, daß die Lehre einer Ueberproduktion von Rohgummi absolut nicht ernst zu nehmen ist. Im Gegenteil möchte ich behaupten, daß es für die ganze Gummiindustrie, sowohl für die Händler wie die Fabrikanten gut sein wird, wenn durch die großen auf den Markt kommenden Quantitäten die Rohgummipreise eine Stabilität erhalten und nicht so unheimlichen Schwankungen ausgesetzt sind, wie es durch die Börsenmanipulationen der letzten Jahre der Fall war.

Ich möchte die Herren Pflanzer bitten, sich nicht entmutigen zu lassen, sondern ruhig ihren Gummi zu pflanzen. Liefern Sie uns nur eine gute, gleichmäßige Qualität und wir werden für deren Verarbeitung und Verarbeitungsmöglichkeit schon rechtzeitig Sorge tragen. Selbstverständlich wird darauf Rücksicht zu nehmen sein, Gummi nur dort anzubauen, wo die Verhältnisse gegeben sind, daß erfolgreich diejenigen Pflanzen angebaut werden können, die ein auf dem Weltmarkt konkurrenzfähiges Material liefern.

(Aus den „Verhandlungen der Kautschuk-Kommission",
Beiheft 3 zum Tropenpflanzer.)

Kautschukaktien an der Londoner Börse im Jahre 1910. Der „Boom" in Kautschuk und Kautschukaktien, der schon in der zweiten Hälfte des Vorjahres begonnen und in dem großen Bedarf Nordamerikas für die Kraftwagenindustrie seinen hauptsächlichsten Grund hatte, setzte sich 1910 fort und erreichte im April den Höhepunkt. Während sonst der Preis für rohen Kautschuk etwa 4 bis 5 Schilling für das englische Pfund betragen, oft aber auch wesentlich niedriger gestanden hatte, war er Anfang 1910 auf 7 bis 8 Schilling gestiegen. Von da an ging er weiter in die Höhe, bis er Mitte April den noch nie dagewesenen Stand von 12 ⅝ Schilling für das Pfund — Marke feiner harter Parakautschuk — erreichte. Dieser hohe Preis führte jedoch einerseits zu einer Vermehrung der Ersatzmittel; insbesondere nahm die Neuaufarbeitung von altem bereits gebrauchtem Kautschuk einen großen Aufschwung. Andererseits schränkte sich der Verbrauch nach Möglichkeit ein; gleichzeitig ließ auch der Kraftwagenbau in Nordamerika nach. Nachfrage und Angebot kamen wieder in das Gleichgewicht und die Preise für rohen Kautschuk gingen wieder zurück, bis am Schlusse des Jahres wieder ein Stand von etwa 5 ½ Schilling für das Pfund erreicht wurde. Die Steigerung des Rohmaterialpreises war von einer wachsenden Spekulation in den Aktien der Kautschukanbaugesellschaften begleitet, welche mehr und mehr auch das große Publikum in ihre Kreise zog. Als die von einigen glücklichen Spekulanten gemachten riesigen Gewinne bekannt wurden, suchte alle Welt sich ihren Anteil an dem Goldregen zu sichern. Im März und April war die Nachfrage nach Kautschukaktien eine so gewaltige geworden, daß es den Maklern ganz unmöglich war, die an sie herantretenden Aufträge zu bewältigen. Einige größere Maklerfirmen machten bekannt, daß sie für eine gewisse Zeit (z. B. vierzehn Tage) überhaupt keine Aufträge mehr übernehmen könnten, ein in der Geschäftswelt gewiß äußerst seltener Vorgang. Die Kurse der Aktien der bestehenden Anbaugesellschaften erreichten eine schwindelnde Höhe; beispielsweise stiegen die Zweischillingaktien der Linggi-Gesellschaft bis auf [illegible] Schilling, die der Vallambrosa-Gesellschaft bis auf [illegible] Schilling und die der Anglo-Malay-Gesellschaft bis auf 39⅞ Schilling. Mit dem Rückgang der Kautschukpreise trat dann freilich ein kräftiger Rückschlag ein, so daß die Aktien der drei genannten Gesellschaften zeitweilig auf 26⅛, bzw. 25 ½ und 15⅞ Schilling fielen. Am Ende des Jahres standen sie auf etwa 42 bzw. 32 und 21 Schilling, d. h. einer immer noch beträchtlichen Kurshöhe, die sich daraus erklärt, daß für die günstiger arbeitenden Pflanzungen die Gewinnungskosten für ein Pfund Rohkautschuk nur auf 1 bis 2 ½ Schilling veranschlagt werden, so daß also auch ein Kautschukpreis von 5 ½ Schilling noch sehr lohnend ist. Bemerkenswert ist, daß der zeitweilig so scharfe Rückschlag in den Kursen der Kautschukaktien ohne größere Erschütterung der Londoner Börse überstanden wurde, während er z. B. in Ostasien viele Opfer forderte. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, daß die beteiligten Börsenkreise in London in diesem Falle von Anfang an mit großer Konsequenz daran festhielten, Geschäfte nur gegen bar oder volle Deckung abzuschließen, so daß die Spekulation trotz ihrer Ausdehnung auf das große Publikum in den Grenzen der Solidität gehalten wurde. Als die Kurse der Kautschukaktien so enorm stiegen und das Publikum sich um die Aktien riß, wurde von vielen Unternehmern die Gelegenheit benutzt und eine außerordentlich große Zahl von Kautschukanbaugesellschaften neu gegründet. Während nach der Zusammenstellung der Zeitschrift „Economist" 1908 nur 455400 £ Kautschuk-Aktien emittiert worden, betrug die entsprechende Ziffer für 1909 nicht ganz 6 Millionen Pfund Sterling und stieg für 1910 auf über 19 Millionen Pfund Sterling.

(Aus dem Bericht des deutschen Generalkonsulats in London.)

Zur Lage im Rohgummi-Markt. Die schwierige Lage, in der sich der Gummimarkt befindet und die den Anlaß bietet, sich in Brasilien mit Versuchen bezüglich einer Unterstützungsaktion zu beschäftigen, ist die Reaktion auf die Ausschreitungen im vorigen Jahr. Es sei daran zu erinnern, daß der Gummipreis, der bei Beginn des Jahres 1909 wenig über 5 sh. stand, im abgelaufenen Jahr bis auf 12 sh. 5 d. getrieben wurde. Diese enorme Preissteigerung, die bekanntlich zum Teil die spekulativen Exzesse am Rubber Sharemarkt zur Folge hatte, trug im Verein mit letzteren dazu bei, Neuanpflanzungen, namentlich im asiatischen Osten, vorzunehmen. Durch diese, die allerdings erst in einigen Jahren voll ertragsfähig werden, glaubt man eine starke Vermehrung des Angebots erwarten zu müssen. Aber jetzt schon begegnet das brasilianische Gummi einer außerordentlichen Verschärfung wachsendem Wettbewerb aus anderen Produktionsgebieten, von denen Ceylon, Java und Malakka in erster Linie zu nennen sind. Die erhebliche Mehrerzeugung dieser Länder und insonders die Annahme, daß sich deren Leistungsfähigkeit weiterhin bedeutend verstärken wird, hat die erwähnte Reaktion auf dem Gummimarkt herbeigeführt. Sie setzte bereits im vorigen Jahre mit der Ueberschreitung des Kulminationspunktes ein und brachte den bis auf 12 sh. 5 d. gestiegenen Preis bis Jahresende auf 5 sh. [illegible] d. Er hat sich im laufenden Jahr weiter auf 4 sh. 10 d. ermäßigt; die Erholung im Februar auf [illegible] sh. erwies sich als nicht dauernd, denn es trat erneut ein Rückgang auf wieder 4 sh. 11 d. ein. Diese Entwertung macht es begreiflich, daß man in Brasilien, wo die Gummi-

Digitized by Google

gewinnung neben dem Kaffeebau zu den wichtigsten Nahrungszweigen der Bevölkerung gehört, mit aller Energie bemüht ist, eine Besserung der mißlichen Marktlage herbeizuführen. Derartige Versuche gipfeln immer in der Absicht, den Produzenten auf irgend eine Weise zu ermöglichen, ihr Erzeugnis nicht zu den gesunkenen Preisen verkaufen zu müssen, sondern sie in die Lage zu versetzen, durch Bevorschussungen mit der Veräußerung bis zu einem Steigen der Preise zuzuwarten. Ein noch gefährlicherer Versuch ist, auf letzteren direkt einzuwirken, und zwar durch teilweises Aufkaufen des auf den Markt drückenden Materials entweder seitens der Regierung unmittelbar oder seitens einer von dieser unterstützten Interessentengruppe. Welche Wege man in Brasilien bereits eingeschlagen hat und weiter zu beschreiten gedenkt, ist aus den zum Teil widersprechenden Nachrichten nicht ganz klar zu ersehen. Gerüchte wollten von einem angeblich beabsichtigten direkten Eingreifen der am meisten interessierten Bundesstaaten Amazonas und Para wissen, andere Versionen sprachen davon, daß zur Unterstützung des Handels eine Bank mit £ 1 Mill. gegründet werden soll, für die die genannten Staaten eine Verzinsung des Kapitals von 4 pCt. zu garantieren hätten. Fest steht jedenfalls, daß schon seither verschiedene Banken, vor allem der Banco do Brasil, große Vorschußkredite auf Gummi gegeben haben. Mit dessen Hilfe würde wohl ein „Syndikat" ermöglicht, das 3000—4000 t, nach einer anderen Lesart 6000 oder sogar 8000 t besitzen soll. Die kritische Situation hat nun insofern noch eine Verschärfung erfahren, als der Banco do Brasil weitere Bevorschussungen seit Ende vorigen Monats eingestellt hat. Aus dieser Zwangslage, in die die Interessenten [illegible] gekommen sind, erklären sich die erwähnten [illegible] um anderweitige (staatliche) Hilfe. Daneben sind auch Projekte aufgetaucht, die eine andere Unterstützung der Produzenten zum Ziele haben, nämlich Subsidien für den Anbau, Herabsetzung des Exportzolls, Frachttarifermäßigungen usw. Von einer derartigen Unterstützung war schon die Rede, als die Plantagen in Ostindien [illegible] größere Mengen zu liefern begannen. Die Gewinnung des Kautschuks am Amazonenstrom erfolgt bekanntlich auf dem Wege des sogenannten Raubbaues. Die leicht erreichbaren Bezirke sind infolgedessen bei weitem nicht mehr so ergiebig als bisher. Deshalb will die Regierung den [illegible] Sammlern bei Gewinnung des Materials weitgehende Unterstützung zuteil werden lassen, u. a. namentlich auch dadurch, daß Bahnen nach dem Innern zu neuen Kautschukgebieten gebaut werden. Durch die [illegible] Situation ist eine starke Nervosität in den Markt getragen worden; sie findet einen Ausdruck in dem mitgeteilten Gerücht, daß das Syndikat „gesprengt" worden sei, nachdem es vergeblich um neue Mittel in London und Liverpool gesucht habe. Ob dies richtig ist und was eventuell die Folgen wären, läßt sich zunächst nicht übersehen. Die Verbraucher scheinen jetzt ähnlich wie die gleichfalls unter [illegible] Praktiken leidenden Kaffee-Konsumenten, die Politik „von Hand zu Mund kaufen" einzuschlagen, um nach Möglichkeit die Versuche, den Markt nach oben zu [illegible], abzuwehren. Daß in diesen Kreisen eine starke Erbitterung gegenüber den Eingriffen in die natürliche Marktlage besteht, ist begreiflich. Manchenorts wirft man allerdings die Frage auf, ob das derzeitige tiefe Preisniveau die wirklich „natürliche", [illegible] Marktlage und ob diese nicht durch Manipulationen von spekulativen Baissiers geschaffen sei. [illegible] Anhaltspunkte für eine derartige Erklärung sind jedoch schwer [illegible]. Näher zu liegen scheint die eingangs angedeutete Meinung, daß der Preisrückgang die Folge der vorangegangenen Uebertreibungen sei. Aber gleichgültig, wie man die jetzige Marktlage deuten will, jedenfalls werden die Interessenten volle Aufmerksamkeit der weiteren Entwicklung der Situation und der Lösung der [illegible] vorhandenen Krise zuzuwenden haben. (Frkf. Ztg.)

Ueber die **Aussichten der Kunstseiden-Industrie** schreibt der „Confektionär": „Die Stillegung der [illegible] Fabrik ist ohne Einfluß auf den Kunstseidenmarkt. Die Erzeugnisse dieser Fabrik kamen gar nicht besonders in Betracht. Wahrscheinlich hat die Fabrik zu teuer und zu unvorteilhaft fabriziert. Die Lage der Branche im allgemeinen gibt zu irgendwelchen Befürchtungen nicht den geringsten Anlaß. Allerdings ist zurzeit — wie dies ja öfters vorkommt — die [illegible] der Kunstseide nicht sehr günstig und daher der Bedarf in Kunstseide [illegible] für den Wuppertaler Bezirk zurückgegangen. Aber das ist ja doch [illegible] besonders auffällige Erscheinung. Dafür hat sich auch die Kunstseide im Laufe der letzten Zeit neue Gebiete erobert, die ihr früher verschlossen waren, und zwar namentlich in der Weberei. Halbseidene Futterstoffe aus Kunstseide erfreuen sich großer Beliebtheit bei den Konsumenten, wenn auch vorläufig nicht bei den Fabrikanten, da Kunstseide noch nicht in den feinen Nummern der Rohseide dargestellt werden kann und deshalb der Stoff, wenn auch von schönerem Aussehen, aber doch [illegible] als die Anwendung von natürlicher Seide [illegible]. Ein anderes Feld von großer Bedeutung ist die Krawattenindustrie geworden. Hier hat die Verwendung von Kunstseide viel Terrain erobert und wird noch weiter vorwärtsschreiten. Zunächst ist die Ware billiger oder wenigstens nicht teurer als bei reiner Seide, und dabei [illegible] gegen diese gewisse Vorteile aufzuweisen. Durch den stärkeren Faden wird das Feld der Stoffe ein [illegible] und kräftigeres. Außerdem ist die Reinheit des Gewebes [illegible] Naturseide [illegible] werden, dann allerdings zum Nachteil der Haltbarkeit, was bei der Kunstseide [illegible] ausgeschlossen ist. Eine allgemeine Verwendbarkeit an Stelle der Rohseide wird vorläufig nicht möglich sein, da, wie schon früher erwähnt, die Fäden [illegible] noch nicht gesponnen werden und der Kunstseidenfaden noch nicht als Kette angewandt werden kann, wenigstens nicht bei schweren [illegible] Artikeln. Seidene Tülle aus Kunstseide sind hervorragend schön und sehr beliebt. Ebenso hat sich die Wirkwaren- und [illegible] in großem Maße der Kunstseide bemächtigt und wird darin der Verbrauch ebenfalls noch bedeutend wachsen. Im Gegensatz zu der Weberei werden hier bedeutend stärkere Nummern verarbeitet. Eine Eigenschaft der Kunstseide, die wir nicht unerwähnt lassen möchten, ist diejenige, daß sie zuerst bei den Fabrikanten, die sie neu aufgreifen, und vor allen Dingen bei den Arbeitern sehr wenig beliebt ist. Daran ist schon früher öfter eine größere Anwendung des Materials gescheitert. Es geht dies zwar bei jedem neuen Erzeugnis, das eine [illegible] abweichende Behandlung als das bisher gewohnte erfordert, immer so. Man kann also sagen, daß der allgemeine Konsum der künstlichen Seide wohl kaum nachgelassen hat, denn für das verlorene Terrain wird immer neues erobert. Die Verkaufspreise, die gegenwärtig im Handel sind, sind seit längerer Zeit auf einer ziemlich niedrigen Stufe angelangt, und zwar auf 2 bis 11 Mk. pro Kilo für allerbeste Ware, während IIa und IIIa Qualitäten sogar noch weit billiger verkauft werden. Dies muß aber immerhin noch ein Preis sein, der den Fabriken, [illegible] weil sie mit Erfolg arbeiten, noch reichlichen Gewinn bringt, wovon die Dividendenausschüttungen des vorigen Jahres Zeugnis ablegen. Während eine deutsche Fabrik 36 % verteilte, konnte eine belgische Gesellschaft sogar 51 % verteilen. Dagegen haben eine große Anzahl anderer Fabriken nicht allein nichts verdient, sondern sogar noch große Verluste gehabt. Es ist dies wohl nicht nur auf ungünstige Zufälle zurückzuführen, denen die Herstellung der Kunstseide noch leichter unterworfen ist und die das Material, wenn nicht ganz unverkäuflich, so doch sehr stark minderwertig machen. Es schwirren im Markte [illegible] große Posten herum, die als prima fakturiert werden, aber die sich [illegible] verkäuflich herausstellen und als [illegible] ein Butterbrot angeboten werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die deutschen Fabriken mit einem außergewöhnlich hohen Spirituspreis zu rechnen haben, der beinahe das Dreifache beträgt als dasselbe Material im Auslande kostet. In letzter Zeit haben die deutschen Kunstseidefabrikanten sich angestrengt bemüht, eine bedeutende Zollerhöhung für die Einfuhr ausländischer Kunstseide durchzusetzen, wobei man auf ganz energischen Widerstand der Abnehmer gestoßen ist. Wie die Sache nun einmal liegt, sind gewisse Qualitäten ausländischer Kunstseide nicht zu entbehren, sowohl erstens in Hinsicht auf die Qualität und zweitens in bezug auf die Deckung des Bedarfes. Sollte nun der Einfuhrzoll wesentlich erhöht werden, so würde das eine schwere Schädigung vieler Industrien, namentlich der Wuppertaler bedeuten. Bezüglich der Aussichten für die Zukunft ist zu berichten, daß man [illegible] auf bessere Verhältnisse [illegible]. Sollte die Mode den Wuppertaler Besätzen wieder einmal in größerem Maßstabe günstig sein, als wie in letzter Zeit, so werden die Preise auch sofort weiter anziehen, wie wir es [illegible] im November des vorigen Jahres erlebt hatten, als eine allgemeine, wenn auch geringe Besserung bemerkbar war. [illegible] hat [illegible] einige Fabriken ihren Preis erhöht und erhielten ihn auch anstandslos bezahlt, wenn man Ware gebrauchte. Leider hat [illegible] die Hoffnung, die man [illegible] an eine Aufbesserung der Lage knüpfte, nicht erfüllt. Man glaubt jedoch, daß das Geschäft sich auf dem aufsteigenden Ast befindet und daß auch der Bedarf im Wuppertal sich wieder bedeutend aufbessern wird.

Ueber **Rohzelluloid** äußert sich der Jahresbericht der Kölner Handelskammer für 1910 in folgender Weise: Auch auf dem Zelluloidmarkt macht sich die Konkurrenz des Auslandes immer mehr fühlbar. Neben den verschwindend niedrigen deutschen Zollsätzen für Zelluloid, denen gegenüber Frankreich einen direkten Prohibitivschutzzoll festgelegt hat, wird das deutsche Geschäft vor allem durch die außerordentlich hohen Alkoholpreise sehr ungünstig beeinflußt. Die deutsche Zelluloidfabrikation, die große Mengen Alkohol verbraucht, ist in ihren Bezügen abhängig von der Zentrale für Spiritusverwertung. Ihre Preise stellen sich gegenüber den Preisen, zu denen das Ausland kauft, annähernd doppelt so hoch. Schon allein durch diesen Umstand wird es dem Ausland ermöglicht, vorteilhaft auf dem deutschen Markt zu konkurrieren.

Ueber Herstellung und Verbrauch von Knöpfen schreibt der „Konfektionär": [illegible] sind gegenwärtig für die Mode maßgebend. Mit die größten Posten sind wohl in Zelluloidknöpfen bestellt worden. Es wurden die Größen 30 bis 32", 54 bis 56" und 60 bis 65" bevorzugt. Die größeren Qualitäten werden wohl in 54" und 60" aufgegeben worden sein. Die Orders sind sowohl in Gesenkknöpfen als auch in Vierlochknöpfen erteilt worden. Man hat sich hauptsächlich für ganz [illegible] Fassons entschieden, noch größer und auch dicker, wie solche schon für den Sommer verlangt wurden. Die Kleidung in Zelluloid bleibe die Imitation von Steinnußknöpfen, Büffelhorn und Kunsthornknöpfen, Marke Galalith. [illegible] ist der Kunsthornknopf Marke „Galalith" wohl am meisten begehrt, da sich aus diesem Material die feinsten und mannigfaltigsten Effekte erzielen lassen. Da nun, wie gesagt, hauptsächlich große und hohe Knöpfe gehen, ist die Folge, daß für diese Arten sehr viel Material verloren [illegible] wird. Trotzdem [illegible] viele der Herren Fabrikanten keine höheren Preise anlegen wie für die flachen Sommerknöpfe. Das läßt sich natürlich mit einer [illegible] Kalkulation nicht in Einklang bringen. Je größer der Knopf, je größer die bearbeitete Fläche, desto höher stellt sich auch der Preis. Die besten Knöpfe werden aus [illegible] Galalithknöpfen erzielt, die nachträglich zum Teil abgedreht sind.

Digitized by Google

wodurch ein einfarbiger Knopf mehrere Farben aufweist und das Ansehen eines mehrfach zusammengesetzten Knopfes hat. Perlmutter in Verbindung mit Celluloid und mit Horn ist ebenfalls ein Modeartikel. Metallknöpfe sind noch gut gefragt worden und hat man sich hier wieder bemüht, Imitationen von Zelluloid, Steinnuß und Kunsthorn als „Galalith" zu bringen. Diese Versuche sind zum großen Teil geglückt. In Holzknöpfen sind auch überall neue Muster aufgenommen worden, doch bleibt es hier abzuwarten, ob sich die Geldmode Bahn brechen wird. Steinnußknöpfe und [illegible]knöpfe sind auch sehr stark bestellt worden. Alle die erwähnten Genres in Knöpfen sind in den modernen Farbtönen aufgenommen worden und gelten als die begehrtesten Farben, Grau, Sport und Braun. Nach Posamentenknöpfen steigert sich die Nachfrage in letzter Zeit immer mehr, und so sind auch die Muster, die bisher gebracht worden sind, gut bestellt worden. In Posamentenknöpfen sind auch hauptsächlich Kugel- und halbe Halbkugelknöpfe in großen Linien bestellt worden.

In der Generalversammlung der **Deutschen Kunstleder-Aktien-Gesellschaft in Kötitz b. Coswig i. Sa.** wurde der Rechnungsabschluß für das Jahr 1910 einstimmig genehmigt, Entlastung erteilt und die sofort zahlbare Dividende auf 16 % festgesetzt. Die Herren Dr. [illegible] [illegible], Dresden und Fritz Krafft, Wien, die satzungsgemäß aus dem Aufsichtsrat auszuscheiden hatten, wurden wiedergewählt. Auf Anfrage teilte der Vorsitzende mit, daß im laufenden Jahre der Geschäftsgang weiter ein recht günstiger sei; gegenüber der gleichen Zeit des Vorjahres habe sich in den ersten drei Monaten bereits wieder ein nicht unbeträchtlicher Mehrumsatz ergeben. Bezüglich einer weiteren Frage wegen der umlaufenden Fusionsgerüchte bemerkte Herr Kommerzienrat Arnold, daß diese zurzeit gegenstandslos seien. Allerdings hätten früher nach verschiedenen Richtungen hin derartige Pläne bestanden, doch seien diese nicht weiter verfolgt worden. Es sei aber auch nicht ausgeschlossen, daß sie später einmal doch noch zur Verwirklichung kommen könnten.

Deutsche Kunstleder-Akt.-Ges. in Kötitz. Der Aufsichtsrat beschloß, einer am 7. Juni d. J. abzuhaltenden außerordentlichen Generalversammlung die Erhöhung des Grundkapitals um 1 Million Mark vorzuschlagen. Die neuen Aktien sollen zum Erwerb der Kunstlederfabrik Carl [illegible] G. m. b. H. in [illegible] (Rheinland), sowie zur Verstärkung der Betriebsmittel dienen. Auf einen Teil der neuen Aktien soll, und zwar im Verhältnis von 5 : 1, den bisherigen Aktionären zum Kurse von 135 v. H. ein Bezugsrecht eingeräumt werden. Der Generalversammlung wird die Zuwahl zweier Gesellschafter der aufzunehmenden Firma zum Aufsichtsrat vorgeschlagen werden.

Mitteldeutsche Gummiwarenfabrik Louis Peter, Akt.-Ges., in Frankfurt a. M. Wie wir erfahren, wird Herr Dr. [illegible], der bisher technischer Leiter bei den Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien war, in Kürze in den Vorstand der Mitteldeutschen Gummiwarenfabrik Louis Peter Akt.-Ges. eintreten. Die Umsätze und die vorliegenden Aufträge bei dem Unternehmen haben sich auch weiterhin sehr befriedigend entwickelt und überschreiten die in der gleichen Zeit des Vorjahres in erheblichem Maße. Im Zusammenhang damit hat die Gesellschaft ein umfangreiches Gelände und ein großes Fabrikgebäude in Corbach zum Selbstkostenpreise von zusammen rund 350000 M. erworben, um den Betrieb weiter ausdehnen zu können. Im Bezug auf die anderweitig verbreiteten Mitteilungen erfahren wir von authentischer Seite, daß Verhandlungen wegen Aufnahme eines anderen Gummiunternehmens schweben, deren Ergebnis in Kürze zu erwarten ist.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik, A.-G., St. Pölten. Die Hauptversammlung genehmigte den Abschluß, der nach Abschreibungen von [illegible] K. (i. V. [illegible] K.) einen Betriebsüberschuß von 608913 K. (643 [illegible] K.) ausweist. Davon wurden [illegible] der Rücklage [illegible] K. ([illegible] K.) überwiesen und die Steuerrücklage 400000 K. (100000 K.) zurückgestellt. Der Sonderrücklage werden 50000 K. (50000 K.) zugeführt. Die Gewinnanteile beanspruchen [illegible] K. ([illegible] K.). Sodann gelangen wieder 11 %, und das erhöhte Aktienkapital von [illegible] Mill. Kronen (6 % auf 2,5 Mill.) zur Verteilung [illegible] K. ([illegible] K.) wurden vorgetragen. Der Geschäftsbericht führt hervor, daß der Rückgang in der Nachfrage nach Kunstseide sich unangenehm fühlbar gemacht habe, daß dagegen im laufenden Jahre eine Besserung der Marktlage eingetreten sei. Auch klagt der Bericht über den ausländischen billiger arbeitenden Wettbewerb, dessen die österreichischen Hersteller sich mangels eines Einfuhrzolles nicht erwehren können. Die Ungunst der Geschäftslage ist zwei österreichischen Kunstseidefabriken verhängnisvoll geworden. Die „Silkin" G. m. b. H. in [illegible] (Böhmen), die bereits vor drei Jahren in Schwierigkeiten geraten war und eine Neuordnung ihrer Verhältnisse vornehmen mußte, stellte den Betrieb ein, nachdem das Gesellschaftskapital verbraucht und es nicht gelungen war, eine marktfähige Ware herzustellen. Neben diesem verhältnismäßig kleinen Unternehmen hatte auch die dritte österreichische Kunstseidefabrik, die Soie Artificielle de Hongrie in Sárvár (Ungarn) zu leiden. Das Werk, das nach dem Chardonnetverfahren arbeitet, steht im dritten Betriebsjahr und ist auf eine Jahreserzeugung von [illegible] kg eingerichtet. Während das Jahr 1909 noch einen Reingewinn von 442000 K. ergab, brachte das Jahr 1910 Absatz- und Herstellungsschwierigkeiten, die dazu führten, daß die belgische Chardonnetgruppe, die Soie Artificielle de Tubize, das Werk zu übernehmen gedenkt. Die italienische Chardonnetgesellschaft in Pavia, die ursprünglich nicht lebensfähig geworden war, schloß ebenfalls anfangs des Jahres ihren Betrieb. Das ganze Aktienkapital dieser Gesellschaft dürfte als verloren gelten.

Kölnische Gummifäden-Fabrik (vorm. Ferd. Kohlstadt & Co.) **Köln-Deutz.** Den bereits mitgeteilten Ausführungen ist aus dem Geschäftsbericht noch nachzutragen, daß der Geschäftsgang durch die Preisbewegung am Rohgummimarkte außerordentlich erschwert wurde. Mehr und mehr ist der Gummihandel dem Einfluß der wenigen Londoner Einfuhrfirmen, die in früheren Jahren die Lieferung des Rohgummis an die Fabriken Europas und Amerikas gegen einen legalen Nutzen vermittelten, entglitten und „Rubber" ist zu einem beliebten Börsenspiel-Objekt geworden. In neuester Zeit ist in diesen Wettbewerb von Spekulanten, zu denen auch die Pflanzungs-Gesellschaften ihr Kontingent stellen, noch ein brasilianisches Syndikat getreten, welchem von der dortigen Regierungsbank bedeutende Kapitalien zur Verfügung gestellt worden sein sollen, zu dem Zwecke, dem drohenden Preisrückgang des Paragummis durch eine Valorisationspolitik Einhalt zu tun. Neuere Nachrichten von drüben besagen, daß das Syndikat bereits etwa 5000 t angekauft habe. Der Parapreis, der Mitte Januar schon auf [illegible] gesunken war, ist dadurch bis auf [illegible] getrieben worden. Seit einiger Zeit bewegt er sich um 6 [illegible] herum. Immerhin würden es die Gummiwarenfabriken mit Genugtuung begrüßen, wenn es dem Syndikate gelänge, die wilden Preistreibereien der Spekulation einzuschränken und die Preise für längere Zeit einigermaßen stetig zu halten, da wohl jeder Fabrikant bei einem Preisrückgang von 12 [illegible] auf unter 3 [illegible], wie ihn das Jahr 1910 brachte, schwere Verluste erleidet, wenn er nicht eine sehr glückliche Hand im Einkauf hatte. Der Geschäftsgang im verflossenen Jahre war recht flott. Durch Erwerb neuer Kunden im In- und Ausland konnte die Gesellschaft ihre Herstellung um etwa 20 % (der Menge nach) steigern. Augenblicklich ist die Nachfrage etwas ruhiger, jedoch sind noch für 3–4 Monate Aufträge in den Büchern. Die gegenwärtigen Verkaufspreise der Erzeugnisse sind in Anbetracht des Parapreises unzureichend. Die Unterabteilung „Paragummiwerk" hatte unter der Preisbewegung des Rohgummis besonders zu leiden. Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, die in Betracht kommenden Fabriken zu einigen, um wenigstens für die am meisten [illegible] Artikel bessere Verkaufspreise zu erzielen. Mit diesen [illegible] wurden Anfang des Jahres einige, wenn auch durchaus ungenügende Aufschläge beschlossen, jedoch [illegible] Balance [illegible] wieder fallen gelassen, und [illegible] gescheitert.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Zolltarif-Entscheidungen. Regenmäntel zum Teil aus Wolle. — Regenmäntel aus Wolle, Baumwolle und Kautschuk, wobei Baumwolle dem Werte nach den Hauptbestandteil bildet, sind nach § 382 des Tarifs als „Bekleidungsgegenstände usw., teilweise aus Wolle" (44 Cent das Pfund und 60 v. H. des Wertes) zu verzollen und nicht nach § 324 als Bekleidungsgegenstände, deren Hauptbestandteil dem Werte nach Baumwolle ist, nicht anderweit vorgesehen. Die Vorschrift „teilweise aus Wolle" in § 382 wird als genauer angesehen als die Vorschrift in § 324. — Künstlerplatten (masters) aus Wachs. — Als Künstlerplatten bekannte Scheiben aus weichem Wachs mit Vertiefungen, die durch Tonbewegungen von Menschenstimmen, Musikinstrumenten usw. entstanden sind und zum Gebrauch als Matrizen bei der Herstellung von Platten für Phonographen und ähnliche Instrumente bestimmt und weder für sich zur Verwendung als Teile von Phonographen, Graphophonen, Grammophonen weder bestimmt noch geeignet, sind laut Entscheidung des General-Appraiser nicht als Teile von Grammophonen usw. nach § [illegible] des Tarifs zu verzollen, auch nicht als Modelle [illegible] den Ausbesserungen nach § 479 der Freiliste zollfrei zu lassen, sondern nach § 642 des Tarifs als Waren aus Wachs (20 v. H. des Wertes) zu verzollen.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken-Akt.-Ges. in Elberfeld. Die Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue bei Stettin haben den auf die Fabrikation von Kunstseide bezüglichen Betrieb mit allen Rechten im In- und Auslande an die Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld abgetreten. Der Acetatbetrieb soll in erweitertem Umfange in Sydowsaue fortgeführt werden.

Viscose-Kunstseide-Gesellschaft (Société générale de Soie Artificielle par le Procédé Viscose) **in Brüssel.** Der Betriebsgewinn betrug 4355 [illegible]. Nach Abzug von [illegible] Handlungsunkosten verbleibt ein Rohgewinn von [illegible] fr., wovon 3821 [illegible] fr. zu Abschreibungen und Rückstellungen verwandt werden, während die Aktionäre [illegible] erhalten. Der Geschäftsgang der belgischen Fabrik (Alost) ist sehr befriedigend, während die spanische Tochtergesellschaft wieder [illegible] werden muß; die schweizerische dagegen wird dieses Jahr [illegible] % Dividende verteilen. Auf die Frage eines Aktionärs, welche Bewandtnis es mit der Anzeige des Fürsten Henckel von Donnersmarck in deutschen Blättern habe, derzufolge der Fürst erklärt, das alleinige Verkaufsrecht in Deutschland zu besitzen, erwiderte der Vorsitzende, daß die Gesellschaft nichts unmittelbar in Deutschland verkauft habe, daß sie jedoch selbstverständlich nicht wissen könne, wohin die in Belgien verkaufte Ware wandere. Im übrigen habe die Gesellschaft ein genügend großes Arbeitsfeld, auch wenn ihr Deutschland verschlossen wäre.

Digitized by Google

Technische Notizen.

Brand in Newyork. In Nr. 8 dieser Zeitschrift erschien eine Mitteilung, wonach eine Brandkatastrophe in Newyork mit Zelluloid in Zusammenhang gebracht worden sei. Die Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik in Mannheim-Neckarau teilt uns nun mit, daß in dem ganzen Gebäude überhaupt kein Zelluloid vorhanden war. Die Mannheimer Firma hat von einer der ersten Assekuranz-Gesellschaften, welche den Fall genau untersucht hat, die Versicherung erhalten, daß der Brand auf eine Unvorsichtigkeit, vielleicht auf Kurzschluß zurückzuführen sei, aber Zelluloid dabei überhaupt nicht in Frage kommen kann, da solches im ganzen Gebäude nicht vorhanden gewesen sei.

Künstliche Seide aus — Fleisch. Ein eigenartiges Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide wird gegenwärtig — so schreibt die „Deutsche Cour." — von den Chemikern erprobt. Es erscheint auf den ersten Blick etwas unappetitlich, ist es aber im Grunde genommen nicht mehr als die richtige Seide, die bekanntlich aus den Ausscheidungen der Seidenraupe besteht. Während bisher die künstliche Seide aus Zellulose — also aus Holzfasern — hergestellt wurde, hat man jetzt entdeckt, daß die Faser des Muskelfleisches nach geeigneter Bearbeitung einen ganz seidenähnlichen Charakter annimmt. — Bekanntlich werden gefallene Pferde, verendetes Vieh und Fleisch, das als untauglich zum Genuß erklärt ist, zum Abdecker, der das Fell dem Gerber verkauft, während das Fett zur Herstellung von Schmieröl dient, und die Knochen zur Leimfabrikation und zu gewissen Kunstfarben verwendet werden. Mit dem Muskelfleisch aber wußte man bis jetzt nichts anzufangen, bis den Chemikern der Gedanke kam, künstliche Seide aus ihm herzustellen. Man läßt das Fleisch zuerst in einer Säure einen Prozeß durchmachen, der es in die einzelnen Muskelfasern auflöst. Diese werden weiter mit einer Art Gerbstoff behandelt, wodurch sie einen seidenartigen Charakter gewinnen und dehnbar werden. Man hat nun Fasern erhalten, die etwa 5 Zentimeter lang sind, leicht aussehen und dem Gespinst des wilden (nicht domestizierten) Seidenspinners ähneln. Diese Fasern haben die Eigenschaft, daß sie sich wie echte Seide sehr leicht vulkanisieren lassen. Wenn man die Faser unter einem Druck von 4 Atmosphären 2 Stunden einem Kautschukbad aussetzt, so wird sie absolut wasser- und luftdicht. Hierin liegt der hervorragende industrielle Wert des neuen Produkts: man kann dasselbe zu Isolierungen, Pneumatiks, Ballonstoffen verwenden, die bisher, wenn sie aus echter Seide gefertigt wurden, im Preise fast unerschwinglich waren. Nur eine einzige Schwierigkeit besteht noch: man hat bis jetzt noch kein geeignetes Verfahren gefunden, die Faser zu verspinnen. Zweifellos wird aber die moderne Technik auch mit diesem Problem fertig werden.

Über **künstlichen Kautschuk** hat sich die Verwaltung der Elberfelder Farbenfabriken dahin ausgesprochen, daß das Problem wissenschaftlich gelöst sei, technisch sei die Lösung der Frage noch nicht endgültig gelungen und mache nur langsame Fortschritte; man hoffe jedoch allmählich zum Ziele zu kommen.

Über **Filtration von Kolloiden** schreibt Dr. W. Ostwald in der „Technischen Rundschau" folgendes: Das naheliegendste Mittel zur Ermöglichung der Filtration ist Temperaturerhöhung. Und zwar ist da, wo es sich um die sogenannten emulsoiden Kolloide handelt, die Anwendung höherer Temperaturen um so aussichtsvoller, als bei den meisten bisher bekannten Beispielen der Temperaturkoeffizient der Viskosität emulsoider Kolloide ein außerordentlich großer ist. Es ist mit anderen Worten die Filtrierbarkeit, die in erster Linie von der Viskosität abhängt, bei emulsoiden Kolloiden in viel höherem Maße von der Temperatur abhängig als bei gewöhnlichen, nicht kolloiden Flüssigkeiten, und eine Temperaturerhöhung erscheint daher im ersteren Fall besonders aussichtsreich. Ist eine Verwendung höherer Temperaturen aus irgendwelchen Gründen nicht möglich, so kann man auch an das Behandeln der betreffenden Lösungen mit den gewöhnlichen Entfärbungsmitteln für Oele, Wachse usw., also z. B. an Fullererde, Knochenkohle, Koks, ferner an Infusorienerde, Aluminiumoxyd (speziell sog. „gewaschene Tonerde"), und ähnliche feste „Adsorbentien" denken. In diesem Fall braucht nicht notwendig eine Filtration stattzufinden, sondern die betreffenden Flüssigkeiten werden mit den Entfärbungsmitteln geschüttelt und letztere durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren entfernt. Allerdings müßte man sich durch spezielle Versuche vorher darüber unterrichten, ob nicht auch das Kolloid selbst durch die betreffenden Stoffe „adsorbiert" wird, wodurch natürlich das Verfahren hinfällig werden kann. Hierüber läßt sich nur durch Versuche und nicht am Schreibtisch entscheiden. Möglicherweise dürfte auch eine Kombination von Temperaturerhöhung und festen Klärmitteln den gewünschten Erfolg haben. So sind in neuester Zeit unter den Nummern D. R. P. 230251 vom 21. Dezember 1909 und 230252 vom 11. Mai 1910 für R. [illegible], Dahlem bei Berlin, zwei Patente veröffentlicht worden (Referat siehe z. B. Chemiker-Zeitung 1911, Repertorium S. 74 u. 167), die das Entfärben von Wachsen usw. behandeln. Sie beruhen auf Filtration des geschmolzenen Stoffes durch erhitztes Aluminiumoxyd. Wesentlich ist dabei, daß die Filtersubstanz auf einer höheren Temperatur gehalten wird, als der Schmelzpunkt der betreffenden Stoffe beträgt. Nur bei dieser Anordnung wird ein Verkleben zwischen Filtrat und Filtersubstanz verhindert. Endlich besteht auch die theoretische Möglichkeit, die Trübung auf elektrophoretischem Wege, d. h. durch Durchleiten eines elektrischen Stromes, der die suspendierten Teilchen an eine oder beide Elektroden transportiert, zu beseitigen. Dies Verfahren setzt ebenfalls voraus, daß das Kolloid nicht oder doch viel schwächer wandert als die Verunreinigungen. Praktische Erfahrungen über diese Möglichkeit scheinen noch kaum vorzuliegen, doch weiß man, daß emulsoide Kolloide im allgemeinen träger im elektrischen Strom wandern als feste Partikelchen.

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande von Theodor Eck in Lodz. (D. R. P. — Anmeldung E. 14902 vom 16. 7. 09, ausgel. 20. 3. 11, Kl. 29 b.) Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferoxydammoniak-Zellulose-Lösung (oder eine andere Lösung mit Kupferoxydulgehalt) aus geeigneten Oeffnungen in Natron- oder Kalilauge einspritzt, der man Methylalkohol oder ein Gemisch von Methylalkohol mit Aethylalkohol oder Formaldehyd zugesetzt hat, worauf man die Fäden nach dem Säuern und Waschen unter Umständen nochmals einer Behandlung mit konz. Natronlauge, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist, unterwirft. — Die Ursache der geringen Festigkeit des künstlichen Seidenfadens bei der gewöhnlichen Herstellung ist nämlich darin zu suchen, daß die Zellulose aus ihren wässerigen Lösungen durch die üblichen Fällungsmittel als Hydrat gefällt wird, das in Wasser stark aufquillt; es hat sich nun als möglich erwiesen, dem Zellulosehydrat gleich bei der Koagulation das Hydratwasser zu entziehen, wenn man als Fällungsbad Natron- oder Kalilauge in gewisser Stärke verwendet und ihr wasserentziehende Mittel zusetzt, als welche sich in erster Linie Methylalkohol (im Verhältnis 1½ bis 2 Teile 99%igen Methylalkohols auf 10 Teile Natronlauge 30—40° Bé) erwiesen hat. Damit erzielt man höhere Festigkeit, zugleich aber auch höheren Glanz und bessere Gleichmäßigkeit des Fadens. Methylalkohol kann jedoch nicht durch Aethylalkohol ersetzt werden, wohl aber — wenn auch weniger vorteilhaft — durch eine Mischung von Methyl- und Aethylalkohol, auch Formaldehyd kann als wasserentziehendes Mittel Verwendung finden.

Künstliche Wurst-Häute. In Frankreich will man den die Wurst umhüllenden Darm als teuer und unhygienisch beseitigen; das Lebensmittel-Syndikat hat nach Ausführung des Gutachtens des Ackerbau-Ministers beschlossen, daß künstliche Häute an Stelle des Darms treten sollen. Diese Kunstprodukte sollen aus Gaze bestehen, welche mit Gelatine überzogen, gepreßt und mit Alaun behandelt werden.

Ein neues Schellack-Ersatzmittel. Das Verfahren besteht laut „Revue de la Droguerie" darin, daß man den aus speziellen Harzen, wie Manilakopal, Sandarak, Akaroidharz, durch Behandlung mit Alkalien und Fällung der entstandenen Harzseifenlösung mit Säuren hergestellten Harzsäuren feste Fettsäuren beimengt. Als solche Fettsäuren kommen in Betracht: Palmitinsäure, Stearinsäure, das Gemisch beider Säuren, die sogenannte Stearinsäure oder das Stearin des Handels, ferner Elaidinsäure, Zerotinsäure etc. Dieses Gemisch aus Harzsäuren und festen Fettsäuren hat die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Verdunsten des Lösungsmittels auf der Unterlage eine vorzügliche gleichmäßig deckende Politur zu geben, die entsprechend der Luftbeständigkeit der Substanz ebenso dauerhaft ist, wie Schellackpolitur.

Die Mischung der Harzsäuren mit festen Fettsäuren gemäß vorliegendem Verfahren kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, z. B. durch Vermischen der festen Substanzen oder ihrer alkoholischen Lösung (zur direkten Verwendung als Politur) oder durch gemeinsames Lösen in wässerigem Alkali mit nachfolgendem Wiederausfällen. Zur Darstellung werden 30 Teile Manilakopal oder Sandarak oder Akaroidharz oder eines Gemisches derselben in 10 Teilen 33%iger Kalilauge und 50 Teilen Wasser kochend gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtriert. Alsdann wird eine heiße Lösung von 1 Teil Handelsstearin in 1 Teil Kalilauge und 10 Teilen Wasser zugefügt und das Ganze mit Mineralsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Produkt besitzt ebenso wie Schellack gute Löslichkeit in Alkohol.

(Durch „Neueste Erfindungen und Erfahrungen", Wien.)

Vorschrift zum Formen des Elfenbeins. Man bereitet eine Mischung aus [illegible] Gewichtsteilen Salpetersäure und 15 Teilen Flußwasser und legt das zu formende Elfenbein drei bis vier Tage lang in diese Flüssigkeit, wodurch es so weich wird, daß man es mit den Fingern drücken kann. Dieses erweichte Elfenbein kann nunmehr beliebig gefärbt werden und kommt entweder naturfarben oder in letzterer Art gefärbt in die metallenen Formen, in denen es genügend gepreßt wird. Durch Einlegen in scharfgetrocknetes Kochsalz erhält es seine ursprüngliche Festigkeit wieder.

(Aus „Neueste Erfindungen und Erfahrungen".) Wien.

Ein Surrogat für Leinölfirnis. Der beste Ersatzstoff für Leinölfirnis ist in Benzin aufgelöstes Kolophonium. Vorzüglich hat sich als Lösungsmittel das an der Luft langsam trocknende sogenannte schwere Benzin erwiesen, das ersteres einmal wesentlich billiger ist und einen sehr glänzenden Anstrich bewirkt. Die Bereitungsweise ist folgende: Man löst etwa 50 Teile Kolophonium in 75 Teilen Benzin und macht schließlich noch einen geringen Zusatz von Kautschuk und gutem Leinöl. Diese Zusätze sind von großem Vorteil, da dadurch das Surrogat dem Urmateriale sehr nahegebracht wird, sodaß der Ersatz nur durch nähere Untersuchung sich feststellen läßt.

(„Deutsche Drechsler-Zeitung", Leipzig.)

Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. [illegible] (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein ([illegible]), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Juni 1911 | [illegible] … Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; … J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 12

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

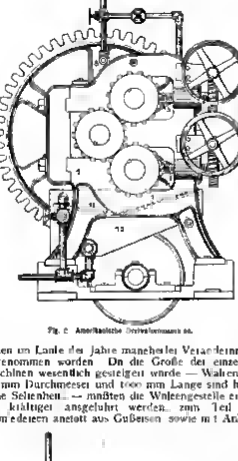
Maschinen zum Waschen von Kautschuk.

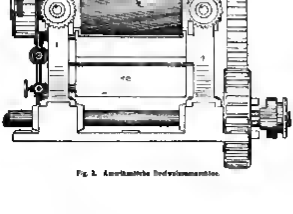
Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Die Gewinnung von völlig reinem Kautschuk, der ohne Vorbehandlung der Fabrikation zugeführt werden kann, erscheint praktisch ausgeschlossen; der Wildkautschuk, der immer noch den größten Teil der ganzen Produktion bildet, wird fast ausnahmslos von Eingeborenen gesammelt, denen das Verständnis für die Bedeutung reinen Materials meist fehlt, die vielmehr hauptsächlich ein Interesse daran haben, in möglichst kurzer Zeit eine möglichst große Menge Kautschuk zu gewinnen. Abgesehen ist hierbei von denjenigen Beimengungen, die doloser Weise vorgenommen wurden, um das Gewicht des gelieferten Quantums zu erhöhen; solche Gegenstände, z. B. große Steine bis zur Größe eines Kinderkopfes, sowie Gerätschaften mancher Art, z. B. kleine Beile, bilden in größeren Kautschukfabriken nicht selten förmliche Sammlungen, deren einzelne Stücke, da sie als Kautschuk bezahlt wurden, recht ansehnliche Werte repräsentieren. Aber auch der Plantagenkautschuk, dessen Gewinnung genau überwacht werden kann, ist nur selten völlig rein; wenn auch gröbere Beimengungen fehlen, so findet man häufig Holzteilchen, Fasern usw., die zum Teil aus der Verpackung stammen und sorgfältig entfernt werden müssen. Dies ist die Aufgabe der sogenannten Waschmaschinen, welchen der in Stücke etwa von der Größe eines Apfels zerschnittene Kautschuk zugeführt wird, nachdem er durch längeres Wässern in heißem Wasser von den wasserlöslichen Beimengungen befreit wurde.

Die gebräuchlichste Waschmaschine ist die Waschwalze; eine solche Maschine älterer Bauart zeigt die Figur 1. In einem Gestell sind zwei Walzen horizontal nebeneinander angeordnet, die mittels Zahnrädern angetrieben werden; der Abstand der Walzen kann durch eine Stellvorrichtung geregelt werden. Während diese Walzen den Kautschuk in kleine Stücke zerreißen, fließt aus einem Spritzrohr Wasser auf den Kautschuk, welches die freigelegten Verunreinigungen fortschwemmt. Unter den Walzen befindet sich ein Behälter mit Siebboden, in dem die Kautschukstücke zurückbleiben, während das Wasser und kleine Fremdkörper durch das Sieb hindurch in den Abwasserkanal gelangen. Bei manchen Kautschuksorten, die leicht kleine Krümel bilden, muß das Abwasser mehrere Siebe passieren, um einen Materialverlust möglichst zu verhindern. Der Arbeiter bringt den zerkleinerten Kautschuk immer wieder auf die Walzen, während er die Entfernung der beiden Walzen mehr und mehr verringert, bis die Kautschukteilchen zusammenbacken und bei eng gestelltem Walzwerk sich ein zusammenhängendes Kautschukfell bildet, das in der erforderlichen Weise frei von Fremdkörpern ist. Dieses Stadium der Bearbeitung zeigt Figur 2. Um die Mahlwirkung der Walzen zu erhöhen, wendet man entweder Walzen von verschiedenem Durchmesser an, die gleiche Antriebsräder besitzen, oder gleichstarke Walzen mit verschiedenen Rädern. Damit die Walzen den besonders im nassen Zustande recht schlüpfrigen Kautschuk gut erfassen, werden sie mit Riefen versehen, die meist parallel oder schräg zur Walzenachse verlaufen, sich aber nicht selten auch kreuzen; zweckmäßig ist die Riefelung auf beiden Walzen eine verschiedene. In konstruktiver Hinsicht sind an den Wasch-

Fig. 1. [illegible] Waschmaschine.





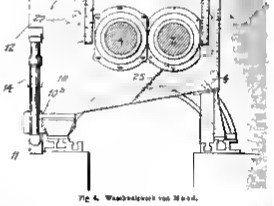


Fig. 2. Amerikanische Dreiwalzenmaschine.

walzen im Laufe der Jahre mancherlei Veränderungen vorgenommen worden. Da die Größe der einzelnen Maschinen wesentlich gesteigert wurde — Walzen von 450 mm Durchmesser und 1000 mm Länge sind heute keine Seltenheit — mußten die Walzengestelle erheblich kräftiger ausgeführt werden, zum Teil aus Schmiedeeisen anstatt aus Gußeisen, sowie mit Ankern zur Aufnahme der Zugbeanspruchungen. Trotzdem setzt man Bruchglocken oder ähnliche Stücke vor, um eine Zerstörung des Gestelles bei übermäßiger Beanspruchung zu verhindern. Auch der Antrieb mußte den gesteigerten Anforderungen angepaßt werden; demgemäß werden allgemein Zahnräder mit Winkelzähnen verwendet. Die Walzen laufen in Lagern mit Ringschmierung und können durch eine Stellvorrichtung, mittels Schnecke und Schneckenrad parallel verstellt werden. Daß die Konstruktionsprinzipien des modernen Maschinenbaues überall angewendet werden, ist selbstverständlich und erübrigt es sich, auf Einzelheiten in dieser Hinsicht näher einzugehen. Um die Maschine den verschiedenen Rohstoffen anzupassen, denn die einzelnen Sorten bedürfen besonderer Bearbeitung, hat man die Waschwalzen mit veränderlichem Antriebe ausgerüstet, der es gestattet, durch Einrücken eines Getriebes ohne weiteres die Arbeitsgeschwindigkeit der Walzen zu variieren. Allerdings komplizieren derartige Einrichtungen die Maschine recht erheblich

Fig. 3. Amerikanische Dreiwalzenmaschine.

15
17
26
1
27
12
14
18
10b
25
4
11

Fig. 4. Waschwalzwerk von Mood.

Als sehr vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Kautschuk durch mehrere Waschwalzen nacheinander zu bearbeiten. Hierbei kann die Ausbildung der Walzenoberfläche und der Antrieb der Maschine genau der jeweilig zweckmäßigen Bearbeitung entsprechen. Da außerdem jeder Arbeiter nur eine bestimmte Arbeitsphase zu überwachen hat, kommen die bekannten Vorteile der Arbeitsteilung zur Geltung. Demgemäß findet man in modernen Betrieben eine Reihe verschiedenartiger Walzwerke vorgesehen, zunächst Vorwaschwalzen, mit denen nur eine gröbere Zerkleinerung erreicht wird, dann einige Walzen für die Zwischenstufen und schließlich solche zur Bildung der Felle, welche meist mit glatten Walzen versehen sind. Daß man bei einer solchen Arbeitsweise den Arbeiter gänzlich ausschaltet, ist naheliegend. Hierbei wurden unter jedem Walzwerk Fördereinrichtungen angeordnet, die den Kautschuk, welcher die Walze passiert hat, zum nächsten Walzwerk befördern und so fort bis zum letzten; wie sich dies bewährt hat, ist nicht bekannt geworden. Im Hinblick auf die große Verschiedenheit der Rohstoffe, die eine mechanische Bearbeitung, die naturgemäß verhältnis-

mäßig unveränderlich ist, nicht gestattet erscheint eine solche Anordnung nicht zweckmäßig.

Recht brauchbar, besonders für die ersten Arbeitsstadien, das Vorwaschen ist dagegen die amerikanische Differenzwalzenwaschmaschine (vgl. amerikanische Patentschriften 835 789 und 960 274), welche die Figuren 2 und 3 in zwei Ansichten zeigen. In dem Gestell 1 sind drei Walzen 2, 3, 4 gelagert, welche gegeneinander verstellt werden können. Hierzu sind meist die oberen und die unteren Walze in beweglichen Lagern angeordnet, die durch Schraubenspindeln 5, welche mittels der Handräder 6 unter Vermittlung von Schrecken und Schneckenrädern gedreht werden, verschoben werden können. Dann Ungleichmäßigkeiten in den Lagerungen ausgeglichen, oder die Walzen ganz sonstigen Gründen entsprechend verschoben werden können, sind die Schneckenräder einer Walzenseite durch Kuppe-

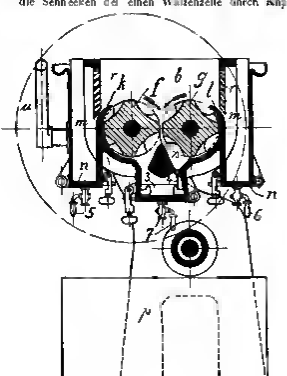


Fig. 2. Waschmaschine von Kempter.

lungen 7 mit der Handradwelle verbunden. Diese Lagerung der Walzen ist vorteilhafter als die zwar einfachere, bei der nur die mittlere Walze verschoben werden kann, denn in letzterem Falle kann die Entfernung zwischen der oberen und der mittleren Walze einerseits und zwischen dieser und der unteren andererseits nicht beliebig gewählt werden. Die durch Zahnräder angetriebenen Walzen sind mit verschiedenartiger Riffelung versehen und laufen mit verschiedener Geschwindigkeit um. Ueber den oberen und der mittleren Walze ist ein Spritzrohr 8 angeordnet und ebenso über der unteren Walze ein Rohr 9 zum Zuführen des Wassers zu den zwischen Walze 2 und 3 heraustretenden Kautschukschuh gespritzt wird. In dem unter den Walzen befindlichen Behälter 10 sind geneigte Siebe 11 vorgesehen, welche den Kautschuk zurückhalten.

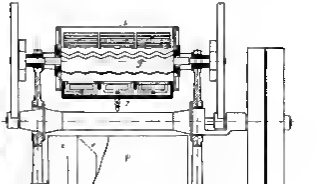


Fig. 6. Waschmaschine von Sarg.

Der die Walze bedienende Arbeiter muß nun immer wieder den Kautschuk aus dem Behälter 10 entnehmen und von neuem auf die oberen Walzen geben. Bei dem Waschwalzwerk von Hood (vgl. D. R. P. 187456) ist dies nicht erforderlich, sondern wird durch die Maschine selbst besorgt. In einem tiefen Trog 16 (Fig. 4) sind zwei Walzen 1 und 2 in gewohnter Art in den üblichen Weise angeordnet und umgekehrt laufend werden. Ueber den Walzen mündet das Spritzrohr 3, aus dem beständig Wasser in den Trog fließt, dessen Stand so hoch gehalten wird, daß der Waschenmund stets unter Wasser liegt. Durch Dampfröhre 4 kann das Wasser im Tröge 16 nötigenfalls erhitzt werden. Unter den Walzen befindet sich ein schräg gestelltes Sieb 23, auf dem der Kautschuk nach vorn gleitet, wobei er infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes von der Walze 2 an die Wasseroberfläche steigt. Dort erfaßt ihn ein Schaufelrad 26, das in Lagern 27 ruht und in der durch einen Pfeil angegebenen Richtung umläuft und führt ihn wieder zu dem Walzenmund, so daß er von den Walzen ergriffen wird. Die schweren Verunreinigungen sammeln sich im untersten Teil des Troges 16 und gelangen von dort in das Abwasserrohr 11, während die schwimmenden Fremdkörper durch ein Sieb, das in dem Teil 12 des Behälters angeordnet ist, von der überlaufenden Spülflüssigkeit in das Rohr 24 geführt

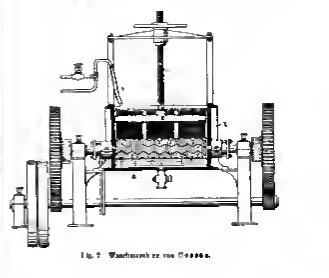


Fig. 7. Waschmaschine von Gessner.

werden, das ebenfalls in den Ablauf 11 mündet. Vor dem Sieb am Teil 12 befindet sich ein Schieber, der mittels Schrauben 16 und Handräder 17 gehoben und gesenkt werden kann und die Wassertiefe im Troge regelt.

Gänzlich abweichend von den bisher erwähnten Maschinen ist die Waschmaschine von **Kempter** (D. R. P. 194963, 196130 und 217631). Querschnitt und Längsschnitt durch eine Ausführungsform dieser Maschinen zeigen die Figuren 5 und 6; hier sind Walzen mit wellen- oder zickzackförmigen Quetschleisten f, g versehen und drehen sich in einem trogartigen Behälter b, dessen Boden der Bahn der Quetschleisten angepaßt ist. Es entsteht dabei ein Sattel 5 unterhalb der Walzen, der das durch die Walzen nach unten geführte Material zurückhält, so daß dies zwischen den Quetschleisten kräftig durchgeknetet und zerschnitten wird. Bei dieser Bearbeitung freigelegte Fremdkörper gelangen teilweise durch Oeffnungen am Sattel, die auch durch auswechselbare Verschlußstücke 4 ganz oder teilweise geschlossen werden können, in den Sandfang 3, aus dem sie entfernt werden können. Ein großer Teil der Verunreinigungen wird infolge der kräftigen Bewegung des im Behälter b befindlichen Wassers, die durch die Quetschwalzen hervorgerufen wird, nach oben gerissen und an den aus der Längswand vorspringenden Rippen h, i vom Kautschuk entfernt. Diese eigenartige Erscheinung kann etwa dadurch erklärt werden, daß die zwischen Behälterwand und Walzen gegen den Kautschuk gepreßten Fremdkörper, z. B. Steine, nach Passieren der Rippen h und i, da hier die Pressung plötzlich aufhört, von dem elastischen Kautschuk fortgeschnellt werden. Während größere Stücke auf den Rippen h und i liegen bleiben, gelangen kleinere durch die Roste e in den den Trog umgebenden Mantel m. Aus diesem läuft das Wasser, welches in der üblichen Weise durch ein Spritzrohr zugeleitet wird, je nach der Einstellung eines drehbaren Ueberlaufrohres n ab, die leichten Verunreinigungen mit sich führend. Die im unteren Teil des Mantels sich ansammelnden schweren Fremdkörper können nach Oeffnung der Klappen o entfernt werden, ebenso die im Sandfang 3 befindlichen. Ablaßhähne 5, 6, 7 gestatten noch hier den Abfluß von Wasser, das durch den Behälter p fließt, in dem mehrere Siebe s vorgesehen sind.

Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, den Maschinentrog durch einen in der Höhenlage verstellbaren Deckel abzuschließen, der behufs Zuführung des Waschwassers hohl auszubilden und mit Ausströmungen zu versehen ist. Ebenso kann man auch die Waschflüssigkeit durch den hohlen Sattel s einspritzen.

Eine ähnliche Bauart wie die beschriebene Maschine zeigt die von **Dessau**, beziehungsweise der **Crude Rubber Washing Company** (vgl. amerikanische Patentschrift 960 826 und französische Patentschrift 422 342). Die Walzen mit zickzackförmig angeordneten Längsleisten 1 (Fig. 7) drehen sich in einem tiefen, mit Wasser gefüllten Kasten 2, in den durch einen Schlauch 3 beständig Wasser eingelassen wird. Um die Knetwirkung der Walzen zu steigern, sind zwischen den Leisten 1 kegelförmige, prismatische oder halbkugelförmige Vorsprünge 4 vorgesehen. Der auf die Walzen gebrachte Kautschuk wird gegen diese durch ein einstellbares Druckstück 5 gepreßt, das drehbar an der Stellspindel 6 befestigt ist, so daß es hin und her pendeln und den Verschiebungen der Kautschukmassen in gewissem Maße folgen kann. Der obere Teil des Kastens 2 besitzt Siebwände 7, durch welche die Verunreinigungen hindurchtreten und in den den Kasten umgebenden Mantel gelangen können, aus dem sie mit dem überlaufenden Wasser abfließen. Damit sich die Fremdkörper in dem Mantel nicht absetzen können, sind dort Rührwerke 5 angebracht, die ständig umlaufen und eine lebhafte Wasserbewegung hervorrufen.

Die zuletzt beschriebenen Waschmaschinen reinigen den Kautschuk in einwandfreier Weise ohne Zutun des Arbeiters; allerdings werden keine Kautschukfelle gebildet, die man für die weitere Bearbeitung, z. B. das Trocknen, für besonders geeignet hält. Um diese zu erhalten, ist eine kurze Nachbehandlung mit einem Walzwerk der üblichen Bauart erforderlich.

Nicht unerwähnt sei schließlich noch der **Waschholländer**, der für manche Kautschuksorten mit Vorteil benutzt wird. Er entspricht im Wesen dem in der Papierfabrikation verwendeten, nur ist die Messerwalze und das Grundwerk derart ausgebildet, daß weniger ein Zerschneiden als vielmehr ein Kneten des Kautschuks erfolgt.

Ueber Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten.

Von Prof. **Max Bottler** in Würzburg.

Im Anschluß an meine Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Industrie der **Kunstharze**[1]) soll nachstehend ein Ueberblick über diejenigen, auf künstlichem Wege erzeugten **harzsauren Verbindungen** der Metalle gegeben werden, welche man zur Zeit **vorzugsweise als Trockenstoffe** in der **Lackindustrie** verwendet. Von den **Metallresinaten** oder **harzsauren Verbindungen** der Metalle finden im allgemeinen hauptsächlich solche Anwendung, die durch Fällung einer reinen Harzalkaliseifenlösung mittels wasserlöslicher Metallsalze gewonnen werden. Bekanntlich erzeugt man die Metallresinate auch durch Lösung der entsprechenden Metalloxyde in geschmolzenem Harz und gerade einige neuere, besonders bemerkenswerte Präparate werden nach diesem Verfahren hergestellt, aber in der Hauptsache benützt man gefällte harzsaure Metallverbindungen, da durch Fällung feine und sehr leichte Produkte erhalten werden, welche auch noch durch ihre Reinheit ausgezeichnet sind. Behufs Erzeugung der letzteren Präparate bringt man gepulvertes und gemahlenes Kolophonium (50 kg) mit Wasser (80 l) und 77 %igem Aetznatron (7,5 kg) in einen Kessel und erhitzt solange, bis das Harz (die Harzsäuren) völlig verseift und eine klare Harzseifenlösung entstanden ist. Das Harz muß hierbei allmählich in kleinen Anteilen und unter beständigem Rühren in die kochende Lauge eingetragen werden. In der Harzseife darf kein unverseiftes Harz vorhanden sein. Das Metallresinat erhält man durch Fällung der auf 50 bis 60° C abgekühlten Harzseifenlösung mit einer klaren Metallsalzlösung. Von den am häufigsten gebrauchten **Trockenmitteln**, welche durch Fällung hergestellt werden, sind die harzsauren Verbindungen des Kalziums, Bleis, Mangans und Zinks zu nennen. Für die Lackindustrie wichtig sind noch einige andere harzsaure Verbindungen (Aluminium, Magnesium), weshalb sie noch besprochen werden sollen. Man stellt Kalziumresinat oder harzsaures Kalzium durch

---

[1] Kunststoffe 1911, H. 1, 2, 4.

Google

Fällung einer Harzseifenlösung mittels einer Kalksalzlösung (Chlorkalzium) her. Als Trockenstoff hat Kalziumresinat keine besondere Bedeutung erlangt, obwohl es von Jon. Pardellini (Seifens.-Ztg. 1909, 36) zu den besseren Trockenmitteln gezählt wird. Geschätzt ist das harzsaure Kalzium wegen seiner Neutralität. Man erzeugt es gegenwärtig meist durch Schmelzen von Kolophonium mit Kalziumazetat, wovon später noch die Rede sein wird.

Außer Kolophonium (überhaupt gew. Harz) können auch andere Harze, darunter einige Kopale (z. B. Manilakopal, afrikanisch. Kopal oder Hymenaeakopal etc.) verseift und dann die erhaltenen Harzseifenlösungen durch Metallsalzlösungen gefällt werden. Um weichen Manilakopal zu verseifen, wird dieser zunächst gepulvert und dann schüttet man 5 Teile desselben in eine kochende Auflösung von 1 Teil festem Aetzkali in 17 Teilen Wasser und kocht solange, bis die Lösung eingetreten ist. Letztere wird filtriert und kann dann mittels einer Metallsalzlösung (z. B. Chlorkalziumlösung) gefällt werden. Man erhält in diesem Falle einen Niederschlag von manilakopalsaurem Kalzium, der aber nach dem Trocknen in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nur teilweise löslich ist. Es eignet sich deshalb diese kopalharzsaure Verbindung nicht zur Verwendung als Trockenmittel. Eine technische Anwendung kann aber die filtrierte und durch Abdampfen eingedickte Manilakopallösung trotzdem finden, denn sie läßt sich als sehr gutes Klebemittel benützen. In neuerer Zeit haben sich in der Technik die Verbindungen der Tonerde (Aluminiumoxyd) mit den Kopalharzsäuren eingebürgert, da sie zur Herstellung von Hartmattlacken Verwendung finden. Wird nämlich gefällte Tonerde mit Lacken zusammengerührt, welche stark säurehaltige Kopale, wie z. B. Manilakopal (80% freie Harzsäuren) enthalten, so entstehen kopalharzsaure Tonerdesalze, die im Lack aufquellen und einen matten Anstrich bilden. Da letzterer eine bedeutende Härte erlangt, bezeichnet man diese Lacke als Hartmattlacke. Sie werden den alten nicht stark erhärtenden Mattlacken, welchen bei der Fabrikation bekanntlich Bienenwachs, Ceresin und andere Wachse zugesetzt wurden, vorgezogen, besitzen jedoch den Nachteil, daß der matte Glanz nicht den Lüster hat, wie bei den früher unter Verwendung von Wachsen hergestellten Lacken. Es dürfte hier zu erwähnen sein, daß einige harzsaure Metallverbindungen, darunter z. B. Aluminiumresinat (harzsaure Tonerde), sich in Lösung verhältnismäßig rasch unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd (Tonerdehydrat) zersetzen. Harzsaures Magnesium (Magnesiumresinat, harzsaure Bittererde) wird durch Fällung einer sehr verdünnten Harzseifenlösung mit einer Magnesiumsalzlösung hergestellt. Den erhaltenen Niederschlag trocknet man in einem Trockenraum bei 70° C. Magnesiumresinat ist in Alkohol größtenteils löslich; man verwendet deshalb dieses Präparat zur Fabrikation von Spirituslacken.

Bleiresinat oder harzsaures Blei erhält man durch Fällung der Harzseifenlösung mit einer Bleiazetatlösung. Es wird zu diesem Behufe essigsaures Blei (50 kg) in Wasser von 100° C (210 Liter) aufgelöst und die Lösung filtriert. Letztere gießt man dann in warmem Zustande allmählich und unter fortwährendem Umrühren in die Harzseifenlösung (von 50 bis 60° C). Der entstehende pulverförmige Niederschlag von Bleiresinat wird abfiltriert und wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen. Zur Herstellung von harzsaurem Mangan[1]) bereitet man zunächst die Harzseifenlösung folgendermaßen: Es wird Kolophonium (20 kg) mit Aetznatronlösung (76 kg), welche durch Verdünnen einer Aetznatronlauge von 25° Bé (7 kg) mit reinem Wasser (69 Liter) erhalten wurde, so lange gekocht, bis sich der auf der Oberfläche zeigende grobe Schaum gelöst hat. Hierauf setzt man der Harzseifenlösung noch reines Wasser (124 Liter) unter beständigem Umrühren zu, so daß sich im ganzen ca. 200 Liter Flüssigkeit im Kessel befinden; verdampfende Lösung ist durch Wasser zu ersetzen. Diese Harzseifenlösung wird mittels einer heißen Lösung von kristallisiertem Manganchlorür (11 kg) in reinem Wasser (70 Liter) gefällt. Man erhält die Mischung einige Zeit im heißen Zustande, trennt alsdann das gefällte Manganresinat von der Flüssigkeit, wäscht es wiederholt aus und bringt es zum Trocknen. Das getrocknete Produkt wird vor Verwendung fein gemahlen. Man muß zur Herstellung des harzsauren Mangans eisenfreies Manganchlorür benützen. Das oben erwähnte harzsaure Blei (niedergeschlagen) ist in Oelen (Leinöl) schwieriger löslich wie das geschmolzene Bleiresinat; das zum Lösen dienende Oel muß auf ca. 180° C erwärmt werden. Das gefällte harzsaure Mangan soll eine helle, fast weiße Farbe aufweisen; es besitzt ein erheblich besseres Trockenvermögen wie das Bleiresinat und löst sich auch wesentlich leichter in Oelen (Leinöl, Terpentinöl) als letzteres. Gegenwärtig wird dieses Präparat vielfach statt des früher häufig benützten borsauren Mangans (Manganborats) verwendet, da es letzterem wegen der leichten Löslichkeit überlegen ist. Da man erkannt hat, daß Bleimanganverbindungen eine stärker beschleunigende Trockenwirkung auf trocknende Oele auszuüben vermögen, als jedes dieser Metalle für sich allein, wurden zur Zeit meist solche Trockenmittel hergestellt, die Blei und Mangan gemeinsam enthalten. In neuerer Zeit ist es Dr. Wilhelmi[1]) gelungen, ganz vorzügliche Sikkative mit Kobaltverbindungen in geeigneter Zusammensetzung zu erzeugen, welche teilweise sogar die bisher als die besten Trockenstoffe angesehenen Bleimangan-Verbindungen in der Wirkung übertreffen. Harzsaures Mangan und harzsaures Blei wurden mitunter z. B. zur Herstellung von hellem Firnis zu gleichen Teilen miteinander gemischt; dann legt man von der Mischung 0,25% dem Oel bei und kocht 4 bis 5 Stunden bei 180 bis 200° C. Der so bereitete Firnis ist aber nicht sofort klar und muß deshalb so lange gelagert werden, bis er ganz klar geworden ist. In neuerer Zeit stellt man aber Bleimangan-Resinat mittels des mangansauren Bleis her, wovon später — bei den geschmolzenen Resinaten — gesprochen werden soll. Unter der Bezeichnung „Universal-Sikkativ, niedergeschlagen" (Wilhelmi, Leipzig-R.) kommt gegenwärtig im Handel ein Präparat vor, das Blei und Mangan in vorteilhaftem Verhältnis enthält. Man verwendet dieses Sikkativ in der Weise, daß es — zu ca. 3% — in geeigneten Apparaten mit Erd- oder Metallfarben vermischt und dann mit rohem Leinöl verrieben wird. Eine so behandelte Fußbodenfarbe trocknet in wenigen Stunden hart und klebfrei auf. Die Gefahr des „Stockens" ist ausgeschlossen, da dieses Resinat keine freien Harzsäuren enthält. Zu den neueren Präparaten gehört auch Universal-Sikkativ „Spezial", es ist ein helles Esterharz mit hohem Trockenstoffgehalt, welches hauptsächlich zur Herstellung flüssiger Sikkative dient. Da es völlig neutral ist, kann ein „Stocken" der damit vermischten Blei- und Zinkfarben nicht eintreten. In der 1½fachen Menge Terpentinöl ist dieses Präparat, ohne Satzbildung löslich; um ein gutes Trocknen zu bewirken, ist ein 5—6%iger Zusatz erforderlich. Dr. Amsel hat Metallresinate (u. a. harzsaures Mangan, harz. Blei, harzsaures Bleimangan) chemisch geprüft. Er ermittelte zunächst und in erster Linie die Mineralstoffe, d. h. die Metalle, in zweiter Linie die damit vereinigten Säuren

---

[1]) Bottler, Harze und Harzindustrie, Jänecke, Hannover 1907, p. 245.

[1]) Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Prod., Leipzig-R.

Digitized by Google

(Harzsäuren) im ganzen. Amsel fand, daß man Bleiresinat als aus 77,1 % abietinsaurem Blei und 22,9 % sylvin-, pimar- usw. -saurem Blei bestehend betrachten kann. Durch direktes Veraschen der Resinate fand Amsel im gefällten, harzsauren Mangan 10,01 % Mineralstoffe und 89,09 % organische Stoffe, im gefällten harzsauren Blei 25,30 % Mineralstoffe und 74,7 % organische Stoffe. In harzsaurem Bleimangan (2 Sorten) wurden 10,40 % (bezw. 12,09 %) Mineralstoffe und 89,60 % (bezw. 87,91 %) organische Stoffe gefunden. In neuerer Zeit hat man die Darstellungsweise der Resinate erheblich verbessert; es kommen jetzt im allgemeinen bessere Qualitäten von Sikkativen (wie oben angegeben) im Handel vor.

Zinkresinat oder harzsauren Zink erhält man durch Fällung einer Harzseifenlösung mit Zinkvitriollösung. Das gefällte Präparat muß in dünner Schicht auf einer Horde bei 30 bis 35° C getrocknet und schließlich zu einem feinen Pulver vermahlen werden. Die Trockenwirkung des harzsauren Zinks ist an und für sich nicht sehr bedeutend, sie genügt aber für manche Zwecke. Man gebraucht Zinkresinat vorzugsweise als Sikkativpulver in der Farbenindustrie und meist in Mischung mit anderen Sikkativen. Seine Verwendung erscheint dann besonders zweckmäßig, wenn es sich darum handelt, ein mäßig trocknendes Mittel zu benutzen, welches frei von Blei und Mangan sein muß.

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin.

(Fortsetzung.)

6. Plastische Massen aus Kolloid- und Keratinstoffen.

Zur Herstellung plastischer Massen verschiedener Art, die als Ersatz von Kautschuk, Fischbein, Holz, Horn und dergl., sowie auch zur Erzeugung von Ornamenten, Bildwerken usw. Verwendung finden, hat man schon seit geraumer Zeit Kolloidstoffe, wie Leim, Gelatine, Blut, tierische Abfallstoffe, Knochen und keratinhaltige Materialien, wie Horn, Hufe u. dgl. herangezogen. In erster Linie ist es die Gelatine und der Leim, die zu bezeichneten Zwecke verarbeitet worden sind. Die meisten der hier in Betracht kommenden Verfahren haben dabei auf diese Kolloidstoffe sogenannte Härtungsmittel, wie Tannin, Aldehyde, Chromate u. a. m. zur Einwirkung kommen lassen, die die Eigenschaft haben, den Kolloidstoffen eine gewisse Härte und Wasserunlöslichkeit zu verleihen.

Wie aus folgendem ersichtlich, sind zahlreiche Vorschläge in bezeichneter Richtung durch die Patentliteratur des In- und Auslandes veröffentlicht worden.

a) Massen aus Gelatine und Leim.

Von den ohne Härtungsmittel arbeitenden Verfahren, die mit Hilfe der Gelatine oder des Leimes plastische Massen hervorzubringen gestatten, seien die folgenden genannt.

Aus Leim (Gelatine), Zucker und Harz erhält man nach William John Hawkins und James Henry Stoney in Middlesex eine Masse, die zur Druckwalzenherstellung Verwendung finden soll. Diese Masse enthält aber außer den genannten Substanzen noch Calcium- oder Kaliumchlorid und Leinöl oder dgl. (britisches Patent Nr. 13796/1890). Analog ist das Verfahren von Emile Hérissé in London (britisches Patent Nr. 24786/1899). Ferner gewinnt Hérissé einen Kautschukersatz aus Gelatine und Glukose, und zwar mischt er beide in geschmolzenem Zustande. Eventuell taucht er die kalt gewordene Masse noch in Kaliumpermanganatlösung (britisches Patent Nr. 5440/1894).

Mehl, Eiweiß, Farbstoff, Leim und Glyzerin verarbeitet George Dunbirch in Philadelphia (amerikanisches Patent Nr. 551530).

Leim oder Gelatine, Wasser, Glyzerin, Knochenmehl, Federweiß und ev. Kohlenpulver, sowie Kautschuklösung bilden die Bestandteile der von Franz Minz in Prag (österreichisches Patent Nr. 36891) in Vorschlag gebrachten Masse.

Aus gleichen Teilen Leim, Glyzerin und Natriumsulfooleat besteht die von Robert Wood Johnson in New Brunswick (V. St. A.) hergestellte plastische Masse (britisches Patent Nr. 18503/1889).

Gelatine- oder Zelluloidfolien mit Perlglanz will Karl Wirth in Nürnberg dadurch herstellen, daß er farblose oder gefärbte Gelatine- oder Zelluloidfolien mit einem Gemisch von Gelatine, Wasser, Spiritus, Fischglanz und Farbe bestreicht (D. R. Patent Nr. 88442).

Holzfasern, Leim, Harz und Ocker dienen Francis Thomas Wright in Edinburgh (Indiana) zur Erzeugung plastischer Produkte (amerikanisches Patent Nr. 610935).

Hermann Schmidt in Charlottenburg verwendet Gemische von Stucktechnikmasse, Kieselgur, Leim, heißem Oel, Harz und starkem Seifenwasser (österreichisches Patent Nr. 41174).

Undurchlässig gegen X-Strahlen ist das Produkt, das man durch Mischen einer Metallverbindung (Bleioxyd), Leim, Glyzerin, Melasse und Kautschuk erhält (Winton A. Paine in Cleveland [Ohio], amerikanisches Patent Nr. 753310).

Gelatinelösung, Kaliumchlorid und Farbstoff bilden die Bestandteile der Masse von Otto H. Schauppen in Detroit (Mich.) (amerikanisches Patent Nr. 647264). Kalziumsalze (Sulfat), Leim und Fasern vereinigt Carl Reimer in Stuttgart (amerikanisches Patent Nr. 685466).

Ferner stellt David Lichtenstein in Chicago (amerikanisches Patent Nr. 809068) aus Leim, Alkohol, Schellack, Stärke und Wasser eine plastische Masse her.

Hier sind auch die plastischen Massen zu nennen, die nach Meyer aus Leim, Glyzerin und Dextrin, sowie eventuell vulkanisierten Oelen (Leinöl usw.) entstehen (amerikanische Patente Nr. 670095 und 681484).

P. E. Leon Prudhomme in Paris schlägt vor, künstliche Fäden aus einer sehr konzentrierten Gelatinelösung zu erzeugen (amerikanisches Patent Nr. 804034).

Für die Spielwarenherstellung eignet sich die aus Leim oder Gelatine und Harz, Essigsäure, Zellulose, Korkmehl und einem Farbstoff erhältliche Masse von Jaroslaw Rosenberg und Theod. Schulz in Wien (österreichisches Patent Nr. 6383).

Rudolf Rauch in Wien (österreichisches Patent Nr. 12292) schmilzt für seine Masse aus Gelatine oder bezw. und Leim und Alaun bei 60—100° und setzt dann Glyzerin, Oele, Harze und schwefelsaure Tonerde zu.

Thermoplastisch ist der Stoff, den Byron B. Goldsmith in New York durch Erhitzen von Leim u. dgl. mit β-Naphthol gewinnt (amerikanisches Patent Nr. 925328).

Erhitzt man ein Gemisch von gequellenem Leim, Leinöl und mit Alkohol angerührtem Holzteer bis zur Erzielung einer homogenen, genügend wasserarmen

Digitized by Google

Masse, so entstehen plastische Massen hoher Elastizität (Curt Heinrichsdorff und Rudolf Zimpel in Berlin, D. R.-Patent Nr. 216605).

Zur Erzeugung von Ornamenten, Büsten, Spielwaren usw. soll sich die Masse eignen, die man nach Angabe des D. R. Patentes Nr. 11483 Iwan Wassiliewitsch Platonoff in Moskau durch Mischen von Leim, Harz oder Wachs, Glyzerin und Mineralfarbe erhält. Besonders zur Herstellung von Billardbällen soll die von Heinrich Ammüller in Salzburg empfohlene und aus einem Gemisch von Knochengallerte (russischer Leim), Kölner Leim, Schwerspat, kohlensaurem Kalk und Leinöl bestehende Masse dienen (D. R. Patent Nr. 12123).

Zur Fabrikation von Ornamenten u. dgl. ist die Masse verwendbar, die nach Alfred John Parker in New Cross Surrey durch Mischen von Leim, Zucker, Harz, Glyzerin und Gips hergestellt wird (britisches Patent Nr. 6687/1890).

Eine Leimlösung versetzt Henry Harris Lake in Southampton (britisches Patent Nr. 3465/1891) mit gebranntem Marmor (in Pulverform), ev. im Gemisch mit Porzellan, gebranntem Gips und ev. noch Kolophonium.

Um Malerei und eingelegte Arbeit (Marqueterie) nachzuahmen, empfahl Carl Spatz in Hanau (D. R. Patent Nr. 34428) Platten aus Gelatine herzustellen, alsdann Einlagen, die geeignet sind, den Eindruck von Malerei oder dgl. zu erzeugen, mit der Schauseite auf die gegossenen Platten aufzubringen und alsdann eine weitere Gelatineschicht dahinter anzubringen.

Aus Leim, Melasse, Glyzerin und Teer stellt William Hamilton Brownlow in Brockville, Canada eine Kautschukersatzmasse her, indem er die genannten Stoffe zusammenmischt und alsdann die Mischung durch Dampf oder heißes Wasser erhitzt (D. R. Patent Nr. 202849, britisches Patent Nr. 2065/1907, französisches Patent Nr. 374458, amerikanisches Patent Nr. 869518).

Aus Gelatine, Wasser und Bimsstein erzeugten John Theodore Tussaud und Ruth Helena Tussaud in Hertfordshire eine zur Herstellung von Bildwerken geeignete Masse (britisches Patent Nr. 23824/1909).

Zur Herstellung künstlicher Fourniere soll die Masse dienen, die nach den D. R. Patenten Nr. 80146 und 81851, britische Patente Nr. 16999 und 21239/1896 (Carl Köster in Cöln) aus einer Mischung von in Wasser gekochtem Leim, Glyzerin, Kieselgur und eventuell Terpentin besteht.

Ein Kunstholz entsteht beim Mischen von Chlorkalzium, Soda, Leim, Wasser und Holz (Ph. Fr. Lenhart und H. L. Ingersoll, französisches Patent Nr. 339308.)

Mit Härtungsmitteln verschiedener Art arbeiten die folgenden Vorschläge.

Eine Ueberzugsmasse für die in der Spinnerei benutzten Walzen, Zylinder, Trommeln usw. gewinnt man nach dem Vorschlage Johann Appelt in Reichenberg (Böhmen) durch Mischen von Gelatine, Glyzerin, Tannin oder Bichromatlösung, Kampherspiritus und Wasser (D. R. Patent Nr. 25892).

„Chinata" ist von seinem Erfinder (Thomas Christy in London) der Kautschuk- oder Guttaperchaersatz genannt worden, den er durch Tränken von einer oder mehreren Lagen von Fasern mit Leim oder dgl. und Behandeln des erhaltenen Produktes mit einer Chromverbindung und einem Reduktionsmittel zwecks Härtung gewann (britisches Patent Nr. 12230/1896).

Stielen (Stengel) für künstliche Blumen u. dgl., die die Eigenschaften des Gummis zeigen, stellt man nach der Erfindung Friedrich Bernhard Henkes in Zittau i. S. (D. R.-Patent Nr. 87657) aus einer aus Leim, Glyzerin, Permanentweiß, Wasser und Kaliumchromat gewonnenen Masse her.

Zur Gewinnung eines Kautschuk- oder Guttaperchaersatzes fällt William Richard Earp in Preston (Brook) Gelatine mit Tannin (britisches Patent Nr. 22334/1891).

Aus faserigen Materialien (Asbest) mit Bichromat behandelter Gelatine, Alkalisilikat und Natriumwolframat stellte Ch. Arthur Allison in London eine als Holzersatz dienende Masse her (britisches Patent Nr. 13073/1895).

Ebenfalls Asbest enthaltend ist die Masse von Ludwig Grote in London (amerikanisches Patent Nr. 595168). Dieser mischt Leim, Formaldehyd, Asbest, Wasserglas und Aluminium- bezw. Barium- oder Strontiumsalze. Auch Neufeld (schweizerisches Patent Nr. 46584) bedient sich des Asbestes als Füllstoff und mischt ihn mit Leim, Glyzerin, Chromat, Wasserglas, Bleipflaster und [illegible].

Leim, Gelatine, Glyzerin und Bichromat in bestimmten Verhältnissen verwendet Lucien Roland in Paris zu dem beregten Zwecke an (britisches Patent Nr. 10704/1906).

Ferner mischte Lucien Roland Gelatine, Zucker, Chromat, Glyzerin und eventuell Kautschuklösungen (britische Patente Nr. 26432 und 26446/1907, österreichisches Patent Nr. 29842).

In Wasser unlösliche Gelatinekörper erhält man nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin dadurch, daß man die Massen zunächst aus Gelatine herstellt und alsdann der Einwirkung von Formaldehyd, Azetaldehyd, Benzaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd oder dgl. aussetzt (D. R.-Patent Nr. 104365 und 116446, britisches Patent Nr. 19325/1898).

Ebenfalls lediglich Formaldehyd und Leim oder Gelatine verwendet Samuel Wright Wilkinson in London zu dem beregten Zwecke (britisches Patent Nr. 18696/1907).

Wladimir Plinatus in Paris behandelt Gelatine oder dgl. mit mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthaltenden Aldehyden (französisches Patent Nr. 422419, britisches Patent Nr. 9609/1910).

Wetterfest und nicht feuergefährlich ist eine Dachbedeckung aus reinem mit Chromgelatine überzogenem Drahtgeflecht (Louis Horn in Linz a. Rh., D. R. Patent Nr. 74009). Eventuell streicht man diese Dachbedeckung noch mit Leinölfirnis an.

Derartige Dachbedeckungen lassen sich vorteilhaft auch dadurch herstellen, daß man der mit Glyzerin ersetzten Gelatinelösung saures Ammoniumchromat und Ammoniak zusetzt und das so erhaltene Produkt in Verbindung mit Geweben trocknet, belichtet und ev. färbt (D. R. Patent Nr. 95833 Ludwig [illegible] Cyrus in Niederlahnstein).

Gegen Wasser und Wärme widerstandsfähig und gut elastisch soll die Masse sein, die man durch Zusatz von Terpentin bezw. Terpentinöl (5—10%) zu mit Formaldehyd behandelter Gelatine erzeugt (Julius [illegible] in Posen, D. R. Patent Nr. 132609).

Alaunhaltig sind die Gelatine-Formaldehydmassen von Paul Brunne (französisches Patent Nr. 395952) und Augusto Martelli und Giuseppe Moraldi (französisches Patent Nr. 402877).

Elastisch ist ferner das Material, das man in folgender Weise nach der Erfindung von Louis Christian Gerard Lesage in Paris erhält.

Man erhitzt ein Gemisch von Gelatine und Glyzerin und führt in die geschmolzene Mischung Luft in fein verteiltem Zustande, Pikrinsäure, Osmium- oder Chromalaun, Formaldehyd, eine Kautschuklösung und eine

Digitized by Google

Schwefelhalogenverbindung ein (britisches Patent Nr. 24787/1906, französisches Patent Nr. 359183, Zusatz Nr. 6925, Nr. 382272, 382309).

Gelatine, Glyzerin, Wasser, wenig Formaldehyd und Talk sind die Stoffe, aus deren Mischung Martin Herrele in Wiesbaden plastische Massen herstellt (britisches Patent Nr. 25071/1907, französisches Patent Nr. 379536).

Gelatine, Härtemittel, Zucker und Glyzerin bilden ferner die Hauptbestandteile der Kunstmasse der Société des Colles et Gélatines Françaises (französisches Patent Nr. 421983).

Chandon de Briailles (französisches Patent Nr. 421423) mischt Gelatine, Glyzerin, lösliche Verbindungen (Zucker, Salze), behandelt das Gemisch sodann mit Formaldehyd und endlich mit geeigneten Lösungsmitteln.

Eine elastische Masse für Radreifen erhält man nach P. v. Lnecbra in Wien, R. v. Tonon in Gunrall b. Gloggnitz und M. Holemheek in Wien durch Mischen von mit gelösten Chromaten durchtränkten oder überzogenen trocknen Füllmitteln mit einem geschmolzenen Gemisch von Leim und Fettstoffen (österreichisches Patent Nr. 34719).

Kautschukähnlich sind die Massen, die resultieren, wenn man der Glyzerin-Gelatine Trioxymethylen oder andere Formaldehyd abspaltende Substanzen mit pulverförmigen Oxydationsmitteln (wie Superoxyde) gemischt zusetzt (Benjamin Santen in Peise, D. R. Patent Nr. 200952, britisches Patent Nr. 27616/1908, französisches Patent Nr. 378465, Zusatzpatent Nr. 7761).

Gelatine, Leim, Chromat und flockiger Graphit dienen Julius Ohm in Dortmund zur Erzeugung kautschukähnlicher Produkte (britisches Patent Nr. 15542/1907, österreichisches Patent Nr. 39351).

Die gleichen Stoffe neben Schwefel enthält die von Max Schinee in Bredeney b. Essen hergestellte kautschukähnliche Masse (amerikanisches Patent Nr. 960116).

Ebenfalls kautschukähnlich sind die Massen, die man nach der britischen Patentschrift Nr. 4964/1910 (französisches Patent Nr. 415542) (Ferd. Baron von Aichlburg in Villach III) durch Behandeln von Leim oder Gelatine mit löslichen Aluminiumsalzen und einem Härtungsmittel erzielt.

Leim in Kreosot gelöst und dann mit einem Chromat oder Formaldehyd gehärtet ergibt nach William Henry Perkin und Whipp Brothers & Tod Limited ein plastisches widerstandsfähiges Produkt (britisches Patent Nr. 23031/1907).

The Commercial Products Company Limited in London läßt wasserfreies Formaldehyd auf in Phenol oder Phenol und wasserfreiem Glyzerin gelösten Leim einwirken (britisches Patent Nr. 4154/1909, österreichisches Patent Nr. 45594). In der gleichen Weise geht Ludwig Beren in Crefeld vor (amerikanisches Patent Nr. 952724).

Ebenfalls ein Kautschukersatz entsteht, wenn einer aus Leim, Glyzerin und Chromsalzen bestehenden Grundmasse Bleipflaster, sowie eventuell noch mittels Säuren pergamentierten Pflanzenfasern, Tragant, Gummiharzen, Pflanzenbalsamen oder Wasserglas, hinzugefügt werden (Rudolf Neuhold in Wien, D. R. Patent Nr. 201016, britisches Patent Nr. 22382/1907, französisches Patent Nr. 376509). Die danach erhältlichen Massen sollen eine gute Zugfestigkeit, Zähigkeit, Elastizität, Widerstandsfähigkeit gegen Nässe usw. aufweisen. In analoger Weise geht Arthur Adler in Wien (amerikanisches Patent Nr. 897334) vor.

Kompakte und gleichmäßig elastische Körper aus Chromleimmassen herzustellen ist der Endzweck des Verfahrens des D. R. Patentes Nr. 202131, britisches Patent Nr. 8026/1907, französischen Patent Nr. 390183 (Neufeld). Dieses Verfahren besteht darin, dünne der Form des herzustellenden Körpers angepaßte Schichten der Masse stets unter Zwischenlage einer lichtreflektierenden Schicht aufeinander zu legen und durch Chromleimlösungen zu verbinden, wobei nach Auflegen jeder neuen Schicht eine Belichtung erfolgt.

Ebenfalls eine leicht formbare Masse, die kaum zu Volumenveränderung neigt, erhält man nach dem Vorschlage von Charteris in London dadurch, daß man Leim, Gelatine oder dergl. in wasserfreiem Zustande mit chromsauren Salzen in feinster Zerteilung und unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit unter Zusatz von wasserfreiem Glyzerin innig mischt (D. R.-Patent Nr. 102846, britisches Patent Nr. 2887/1898).

Hornartige Massen entstehen durch Zusatz von mit Essigsäure aufgeschlossenen, stärkemehlhaltigen Stoffen (und eventuell Farbstoffen) zu Harz-Leimmassen und Härten der Gemische mit Formaldehyd (Auguste Chaud in Saint Claude, Frankreich, D. R.-Patent Nr. 221086, britisches Patent Nr. 28598/1909, österreichisches Patent Nr. 44775, französisches Patent Nr. 406624, Zus. 13138).

Louis Lesage und Comp. Générale des Pneumatiques Increvables mischen Gelatine oder Ossein, Härtungsmittel, Glyzerin, Öl, Stearinsäure und Eisessig (französisches Patent Nr. 374347).

Die Einwirkung des Formaldehyds in Gegenwart von Anilin oder einem ätherischen Öl (Rizinusöl, Terpineol oder Kautschuköl) auf die Gelatine läßt Louis Stenge in Aachen vor sich gehen und erzielt dadurch eine sehr elastische Masse (britisches Patent Nr. 3480/1907, amerikanisches Patent Nr. 865887).

Die Steinholz-Industrie G. m. b. H. erzielt einen Hornersatz aus Leim, Mendenweiß, Kartoffelmehl, Zement und Formaldehyd (französisches Patent Nr. 392666).

Schwammartige Massen erhält man durch Behandeln von erhitzten Mischungen von Glyzerin und Gelatine und Tannin in Gegenwart eines oxydierenden Mittels (britisches Patent Nr. 11300/1909, amerikanisches Patent Nr. 932318, Robert John Caldwell, Fritz Palenmer und Pneumatic Syndicate Limited).

Aus Leim, Wasser, Zellulose (Papierstoff), Alaun und Alabastergips erhält man nach dem Verfahren von Bruno Harres in Böhlen (D. R.-Patent Nr. 3006) einen Elfenbeinersatz. Später hat der genannte Erfinder die so erhaltenen Elfenbeinimitationen in einem Bade, das aus einer Auflösung von Hausenblase oder Gelatine in Aether oder von gebleichtem Schellack in Alkohol oder endlich einem Gemisch beider Lösungen besteht, gehärtet (D. R. Patent Nr. 6556).

Die nach dem Verfahren von George Roper in Hackney (britisches Patent Nr. 23943/1898) erhaltene plastische Masse besteht aus einem Gemisch von Füllstoffen und einer Lösung von Alaun, Kupfersulfat, Leim und Milch (Eiweiß, Kasein).

Gunnar Sigge Andreas Appelqvist in Stockholm gießt Formstücke aus Massen aus Leim und hygroskopischen Substanzen (Glyzerin, Chlorkalzium, Chlormagnesium oder dgl.), sowie Chromaten oder anderen oxydierenden Substanzen in der Weise, daß er der gelösten oder geschmolzenen Masse vor ihrem Eingießen in die Formen und vor oder zugleich mit den Chromaten einen oder mehrere Farbstoffe oder gefärbte Stoffe von schwarzer, roter, blauer oder gelber Farbe oder von einer durch Kombination von diesen erhaltenen Farbe zusetzt, um eine Verzögerung der durch Einwirken des Lichtes bewirkten Härtung der Masse und damit ein vollkommeneres Ausfüllen der Gießformen zu bewirken (D. R.-Patent Nr. 208764).

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Ein Kapitel aus der Farbenphotographie.

Von Carl [illegible] in Friedenau.

Der Jünger der edlen Lichtbildkunst, der ein williges Modell gefunden, das ihm als mehr oder weniger passende Staffage bei der Aufnahme einer Landschaft diente, läßt es bisweilen zur Belohnung einen Blick unter dem Dunkeltuche auf die Mattscheibe werfen. Gutmütig schmunzelt er dann über die naiven Worte der Bewunderung, die das betreffende Mütterchen für die Schönheit des naturwahren Farbenbildes findet. Die Freude über das letztere und das Sehnen nach der Möglichkeit, es dauernd festhalten zu können, ist aber allgemein verbreitet und überdies so alt wie die Photographie selbst. Der Farbenphotographie, welche diesen Wunsch erfüllt, ergeht es nun wie der Flugtechnik und vielen anderen Errungenschaften: zunächst wird die Idee geboren und unverweilt zu ihrer Verwirklichung geschritten; trotz aller hochstrebenden Zukunftsträume übersteigt jedoch anfänglich das Wollen stets das Können um das Vielfache; dann erscheint der Eifer im Lösen des Problems zu erlahmen. Schier unüberwindlich türmen sich nämlich die Schwierigkeiten auf, der Wille zur Erfüllung bleibt aber unterdessen ständig latent, Bausteinchen auf Bausteinchen wird in der Stille zusammengetragen, und dann geht es plötzlich mit einem Male einen kräftigen Ruck vorwärts, eine gute, geräumige Staffel ist erklommen.

Die ursprünglichen Wurzeln der Farbenphotographie waren allerdings gar fein. Als Goethe vor gerade hundert Jahren die Seebecksche Beobachtung des adäquaten farbigen Anlaufens von Hornsilber im Felde des spektralen Lichtbandes veröffentlichte, ahnte der Olympier von Weimar sicher nicht, daß der kuriose, schwache Keimling in gewissem Sinne den Vorläufer zu dem stolzen Baume der damals noch im Zukunftsschoße ruhenden Farbenphotographie abgeben würde. Dann kamen allerlei fein ausgesonnene Arbeitsweisen wie die Lippmannsche u. a., die zwar die farbige Wiedergabe des Naturbildes ermöglichten, für die breite Praxis aber keine Bedeutung gewinnen konnten. Selbst der geniale Ducos du Hauron, der mit Adlerblick die Ausführungsmöglichkeiten überschaute und auf dessen Schultern alle diejenigen modernen Phototechniker stehen, die sich um das Problem der Farbenphotographie abmühen, konnte selbst nicht zur breiteren Ausführung seiner Vorschläge schreiten, da es noch unendlicher Detailarbeit bedurfte, um seine Ideen in die Wirklichkeit zu übersetzen.

Der erste große Wurf nach dieser Richtung gelang erst der Lyoner Firma Lumière; sie verwendet zur Herstellung ihrer Autochromplatten feinste Kartoffelstärkekörner, die mit den drei Grundfarben rot, blau und grün angefärbt, gemischt und auf eine Glasplatte aufgeklebt wurden. Dergestalt bilden sie gewissermaßen ein äußerst feines Mosaikfenster, dessen dicht gedrängte, bunte Butzenscheibchen nur die ihrer Eigenfarbe entsprechenden Lichtstrahlen auf die darüber gelagerte Bromsilberschicht gelangen lassen und diese an entsprechenden Stellen schwärzend, ein negatives Bild erzeugen. Wird das letztere nun wieder in ein Positiv verwandelt, was sehr leicht ist, so werden die gedeckten, bunten Butzenscheibchen wieder frei, während die unentwickelten Stellen des Negativs sich nunmehr schwärzen. Wir erhalten auf diese Weise ein mosaikartiges, sich aus feinsten farbigen Pünktchen zusammensetzendes, scheinbar geschlossenes, naturfarbiges Bild. Wenn bei dem Gemälde eines modernen Pointillisten die einzelnen Farbenkleckschen für das Auge erst in einer gewissen Entfernung zu einheitlichen Flächen sich zusammenschließen, wird die gleiche Wirkung bei der Autochromplatte durch die Kleinheit der von je einem angefärbten Stärkemehlkörnchen gebildeten Einheit hervorgerufen. Im Auge, welches zusammengesetzte Gebilde, deren Elemente kleiner als ein Zehntel Millimeter sind, nicht mehr auflösen kann, verschwimmen diese kleinsten Elemente dann zu einem einheitlichen Ganzen, das allerdings zum Kummer aller Farben-Photographen nur in der Durchsicht betrachtet werden kann.

In ganz anderer Weise allerdings auf den Vorarbeiten von Ducos du Hauron weiterbauend ging der Photochemiker Krayn, im Bunde mit der Neuen Photographischen Gesellschaft A.-G. zu Steglitz-Berlin, in deren Dienste er getreten war, vor. Er hatte zunächst ein elegantes Verfahren ausgearbeitet, mittels dessen er durch drei verschiedene Filter hindurch aufgenommener Aufnahmen ein naturfarbiges Bild zu erzeugen. Die entsprechenden Negative wurden je auf eine gelb, rot oder blau pigmentierte Zelluloid-Gelatinefolie kopiert und die Pigmentschichten derselben dann auf Papier übertragen. Sie konnten also in der Aufsicht betrachtet werden und hatten somit einen gewaltigen Vorsprung vor den meisten anderen marktgängigen Arbeitsweisen. Obwohl sich nun mit dieser Methode ganz prächtige Bilder, namentlich Reproduktionen von Gemälden herstellen ließen, wurde sie doch einstweilen ad acta gelegt. Sie ist nämlich mit dem Übelstande behaftet, daß beim Bearbeiten der drei farbigen Teilbilder dem individuellen Farbensinn des Operateurs ein zu großer Spielraum verbleibt. Wird z. B. die Blaufolie weniger als bis zu einem gewissen, nicht ganz leicht zu erkennenden Grade entwickelt, so ist das fertige Gesamtbild stark blaustichig. Ein Gleiches gilt auch für die Gelb- und Rotfolie.

Krayn ging dann dazu über, dünne Zelluloidblätter, welche die drei Grundfarben rot, grün und blau besitzen, in regelmäßiger Folge aufeinanderzuschichten und das so gebildete dicke Paket durch starke Pressung unter Zwischengabe eines Bindemittels zu einem massiven Blocke zu vereinigen. Wurden von diesem nun senkrecht zur Lage der früheren Einzelschichten dünne Blätter abgehobelt, so zeigten diese eine äußerst feine, farbige Linien-Struktur und konnten somit als Rasterunterlage dienen. Aber sowohl diese Etappe im Werdegang der Farbenphotographie als auch die nächste, welche in noch etwas verwickelterer Weise die einzelnen Rasterlinien in Punkte auflöste, wurde schließlich beiseite gelegt, da die Fabrikation Schwierigkeiten bot und obendrein auch nicht bis zu einer völlig genügenden Feinheit der Linien- bezw. Punktsysteme getrieben werden konnte.

Nunmehr wurde ein ganz neuer, eigenartiger Weg beschritten. Die fragliche Arbeitsweise baut sich auf der Beobachtung auf, daß Gelatineflächen, die mit bestimmten Farbstoffen tingiert und nachher mit einer energischen Beize, wie z. B. Eisenchlorid, behandelt sind, gewissermaßen immun gegen nachfolgende Färbungen werden, dergestalt, daß die kräftigsten Farbbäder, allerdings auch nur, wenn sie aus besonderen Farbstoffen zusammengesetzt sind, davon ablaufen, wie ein Quecksilbertropfen von einer Glastafel. Das Verfahren ist nun in kurzen Zügen folgendes:

Ein dünnes Zelluloidblatt, welches als Schichtträger dient, wird mit Gelatine vorpräpariert; auf diese druckt man nun mit gewöhnlicher fetter Buchdruckfarbe ein äußerst feines, paralleles Liniensystem auf. Dann wird das Blatt in eine rote Farblösung eingetaucht, in welcher sich begreiflicherweise nur die Zwischenräume zwischen den Buchdrucklinien rot anfärben; die schwarzen Linien, welche die von ihnen bedeckten Flächen vor dem An-

färben mit Rot [illegible], werden jetzt mit Benzol abgewaschen, sodaß nunmehr ein Wechselsystem von sehr feinen roten Linien und daneben nur hellen Zwischenräumen entsteht, das mit Eisenchloridleim immunisiert wird. Quer zu diesem wird nun ein neues schwarzes Liniensystem aufgetragen und alsdann die Folie in einer blauen Farblösung gebadet; diese greift nur an den Stellen an, wo die blanke Zellulose noch zutage liegt. Sie kann weder die von den roten Linien noch von den schwarzen Querdrucken eingenommenen Stellen angreifen. Dann wird wieder gebeizt, das schwarze Liniensystem weggewaschen und zum Schluß in einem grünen Farbbade gebadet, das ihrerseits lediglich die noch verbliebenen hellen Felder anfärbt. Der auf diese Weise erzeugte Farbraster wird nunmehr mit Bromsilberemulsion überzogen und diese sodann durch Sensibilisieren mit einem geeigneten Stoffe auch für die roten, gelben und grünen Strahlen, die die gewöhnliche lichtempfindliche Schicht weniger oder gar nicht beeinflussen, empfindlich gemacht.

Das Einlegen der N. P. G. Raster-Farbenfilms in die Kassette hat derart zu erfolgen, daß die linke Seite des Zelluloidschichtträgers dem Objektiv beziehentlich dem aufzunehmenden Gegenstande zugewendet ist. Um die Schichtseite des Films erkennen zu können, ist eine Ecke des Farbenfilms abgestutzt. Die aufklappbaren Filmträger der N. P. G. Raster-Farbenfilms bestehen aus einer Gelbscheibe mit aufgeklebter Pappscheibe, das Ganze läßt sich buchartig auseinanderklappen und besitzt ebenfalls eine abgeschnittene Ecke. Wird der Film nun derartig in diesen Klappträger eingelegt, daß seine fehlende Ecke mit derjenigen des Trägers zusammenfällt, so liegt er richtig, d. h. seine blanke Zelluloidschicht ist der Gelbscheibe zugewendet. Sollte dies nicht der Fall sein, so zeigt eine über die gestutzte Ecke des Trägers hervorragende Ecke des Films dem tastenden Finger auch in völliger Dunkelheit ohne weiteres die falsche Lage. Das ganze System ist nunmehr so angeordnet, daß die von dem abzubildenden Gegenstande ausgesandten Lichtstrahlen zunächst die Gelbscheibe des Trägers, dann die Zelluloidschicht des Films und schließlich den darauf hergestellten Linienraster durchdringen müssen, ehe sie zur eigentlichen lichtempfindlichen Schicht gelangen können. Bei der überaus großen Empfindlichkeit der Bildschicht, selbst gegen rotes Licht, muß das Einlegen in den Filmträger und mit diesem in die Kassette bei Ausschluß jeglichen Lichtes erfolgen.

Wer die als Filmträger ausgebildete Gelbscheibe nicht benutzen will, kann Vorsteckgelbscheiben verwenden. Den Film legt man dann, zwischen ein Pappstück und eine Glasscheibe gepreßt, in die Kassette.

Beim Einstellen entsteht, wie ohne weiteres einzusehen ist, eine Fokusdifferenz im Betrage der Glasscheibendicke des Filmträgers. Um diese auszugleichen, gibt es nun zwei Mittel. Entweder man dreht die Mattscheibe der Camera vor dem Einstellen so um, daß die matte Seite nach außen steht, oder man nähert den Hinterteil der Camera nach dem Einstellen dem Objektiv um eine Strecke gleich der Dicke des gelben Filmträgerglases.

Die Expositionsdauer für Farbenfilms ist wesentlich länger, als für gewöhnliche Trockenplatten oder Films. Wir haben nämlich in den Gang der Lichtstrahlen verschiedene Hindernisse eingelegt, welche sie überwinden müssen, ehe sie in der empfindlichen Schicht ihre aktinische Wirkung ausüben können. Das Ergebnis derselben ist eine etwa vierzigfache Verlängerung der Expositionsdauer gegenüber der für eine hochempfindliche Trockenplatte benötigten. Auch das Entwickeln (höchstens mit Ausnahme des letzten Verlaufs) muß bei völliger Dunkelheit erfolgen; hierzu kann jeder gebräuchliche Entwickler verwendet werden. Das entwickelte Negativ wird nunmehr gut gespült und auch hierbei natürlich vor dem Einflusse des roten Lichtes behütet. Alsdann legt man es in ein saures Fixierbad von der üblichen Zusammensetzung, man kann auch jedes im Handel befindliche saure Fixiersalz benutzen. Die Films werden einzeln in das Fixierbad gelegt, welches häufig bewegt werden muß; die Fixage ist nach 10 bis 15 Minuten beendet. Nachdem der Farbenfilm gründlich ausfixiert ist, wird er sorgfältig gewässert und naß in ein 2 bis 3%iges Glyzerinbad gelegt. Hierin verbleibt er 5 Minuten. Härten der Films ist nicht zu empfehlen. Nach dem Trocknen zeigt das Negativ die komplementären Farben des aufgenommenen Vorwurfes. Eine einfache Ueberlegung ergibt nun, daß man farbenrichtige Bilder erhalten muß, wenn man das erhaltene Negativ als Urbild zur Herstellung eines Positivs benutzt. Die damit verknüpfte erneute Umkehr der Farbenwerte muß nämlich wiederum die dem Urbilde entsprechende Farbenstellung hervorrufen. Mit Hilfe der N. P. G. Positivfilms lassen sich demnach beliebig viele farbenrichtige Positive herstellen. Bei der Herstellung des Positivs muß ebenfalls ein Filter angewendet werden, das auch als Filmträger ausgebildet und je nach der angewandten Lichtquelle verschieden gefärbt ist. Das erzielte Farbennegativ legt man in das Kopierfilter mit der Zelluloidseite auf das Filter und darüber einen Positivfilm so, daß die abgeschnittenen Ecken aufeinander passen. Man überzeugt sich nun durch Tasten, ob auch alle abgeschnittenen Ecken zusammenfallen; ist dies der Fall, so liegt alles in der richtigen Anordnung, dann wird der Kopierrahmen geschlossen. Bei der hohen Lichtempfindlichkeit der unentwickelten Farbenfilms ist es eine selbstverständliche Forderung, daß der Kopierrahmen gut abschließt, beziehentlich sein Deckel das Eindringen von Lichtstrahlen verhindert. Hierauf belegt man die Vorderseite des Kopierrahmens mit zwei Blatt sauberem weißem Seidenpapier. Zum Schlusse wird eine zurechtgeschnittene, starke Papptafel über dieses Seidenpapier gelegt, um als Deckel den Film vor einer verfrühten Einwirkung des Lichtes zu behüten. Man belichtet nach besonderen von der N. P. G. ausgearbeiteten Vorschriften. Die Entwicklung des Positivfilms erfolgt in gleicher Weise wie diejenige der Negativfarbenfilms und zwar ebenfalls ganz im Finstern. Das erhaltene Diapositiv wird in gleicher Weise wie bei der Herstellung von Negativen behandelt, d. h. also unter Lichtabschluß in das Fixierbad gebracht, gewaschen, mit Glyzerin behandelt und zum Trocknen aufgehängt, beziehentlich zu diesem Behufe auf ein Brettchen geheftet. Damit ist die Herstellung des Farbenpositivs vollendet.

Diese beschriebenen Farbenfilms besitzen einige nicht unwesentliche Vorzüge vor der Autochromplatte. Zunächst kann man von einem Negative beliebig viele Positive machen, dann sind sie erheblich lichtdurchlässiger als das Lumièresche Erzeugnis. Schließlich ist ihre Emulsionsschicht etwa zehnmal so dick als diejenige der Autochromplatte, wodurch Abweichungen von dem Optimum der Expositionsdauer sich weniger bemerklich machen. Sie können aber ebenfalls nur in der Durchsicht betrachtet werden.

Es ist mit Freuden zu begrüßen, daß das [illegible] Erzeugnis der N. P. G. den deutschen Farbenphotographen, der bisher sein Material aus dem Auslande beziehen mußte, nunmehr unabhängig von diesem macht. Hoffen wir, daß die erleichterte Möglichkeit, farbige Naturbilder zu erzielen, der edlen Lichtbildkunst viele neue Freunde zuführen möge.

Google

Referate

Berichte aus der Kautschuk-Literatur 1910.

Bearbeitet von Dr. F. Kindscher in Berlin.

Wo. Ostwald: Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks.

Verfasser stellt zunächst die älteren Vulkanisationstheorien zusammen. Diese fassen den Vulkanisationsprozeß teils rein chemisch, teils physikalisch auf. Wo. Ostwald hält eine physikalisch-chemische Deutung des Vorganges für die zunächst richtige. Für eine derartige Auslegung sprechen folgende Punkte: 1. Der Kautschuk bildet mit Schwefel eine kontinuierliche Reihe von Einwirkungsprodukten, deren Endglieder große Unbestimmtheit der Zusammensetzung zeigen. Weder lassen sich Einwirkungsprodukte mit maximalem noch mit minimalem Schwefelgehalt isolieren. 2. Der Vulkanisationsprozeß ist ein teilweise reversibler Vorgang. 3. Wärme und mechanische Behandlung verändern die Eigenschaften des Kautschuks, insbesondere die Fähigkeit der Schwefelaufnahme. Dies hängt wahrscheinlich mit einer Erhöhung des Dispersitätsgrades zusammen. 4. Der Temperaturkoeffizient der Heißvulkanisation ist nicht unwesentlich kleiner als der bei normalen chemischen Reaktionen zu erwartende. Die Geschwindigkeit der Schwefelaufnahme spricht demnach für die physikalisch-chemische oder Adsorptionstheorie des Prozesses. 5. Die Geschwindigkeit der Schwefelaufnahme erleidet in gewissen Reaktionsstadien Veränderungen, wie sie bei der Wasserbindung von quellenden Gelen beobachtet wurden. 6. Die Resultate der Versuche von Hinrichsen, Stern und Hedener über das Verhältnis von zugesetztem Schwefel zu addiertem schließen sich der Adsorptionsisotherme an. (Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1910, Bd. 6, S. 136.)

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Theorie der Kaltvulkanisation.

Die ersten Versuche zur Klärung der bei der Kaltvulkanisation sich abspielenden Vorgänge rühren von C. O. Weber her. Er kam zu dem Schlusse, daß zwischen der höchsten Vulkanisationsstufe von der Formel $(C_{10}H_{16})_{10}(S_2Cl_2)_{10}$ und einer niedrigsten Vulkanisationsstufe entsprechend der Formel $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$ noch 8 weitere Verbindungen bestehen, die sich voneinander um je ein Molekül Schwefelchlorür unterscheiden. Diese Ergebnisse wurden von Hinrichsen und Meißenburg einer Nachprüfung unterzogen und nicht bestätigt. Nunmehr unternahmen die Verfasser Versuche zur Entscheidung der Frage, ob im kaltvulkanisierten Kautschuk eine bestimmte chemische Verbindung des Kautschukkohlenwasserstoffs mit Schwefelchlorür oder aber eine in unbestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Adsorptionsverbindung vorliegt. Zu diesem Zwecke wurden je 2 ccm einer benzolischen Kautschuklösung mit wechselnden Mengen einer Lösung von Schwefelchlorür in Benzol in Glasflaschen zusammengebracht. Nach längerem Stehen wurde in der über dem gefallenen Niederschlage befindlichen Lösung der Gehalt an unverbrauchtem Schwefelchlorür bestimmt. Die Versuche ergaben, daß der Schwefelchlorürverbrauch für eine und dieselbe Menge Kautschuk unabhängig von der Größe des angewendeten Schwefelchlorürüberschusses annähernd konstant ist. Dies deutet darauf hin, daß in den abgeschiedenen Niederschlägen nur eine bestimmte chemische Verbindung von der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ vorliegt. Versuche nach anderen Richtungen bestätigten dies. Verfasser kommen zu dem Schlusse, daß der Nachweis einer bestimmten chemischen Verbindung durchaus nicht etwa ausschließt, daß auch bei der Kaltvulkanisation daneben noch Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen.

(Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1910, Bd. 6, S. 202.)

B. Bysow: Zur Theorie der Kaltvulkanisation.

Verfasser versuchte den Einfluß der Konzentration von Schwefelchlorür und der Vulkanisationsdauer auf die Menge des gebundenen Schwefels im Kautschuk festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden Stücke von Parakautschuk, die gleiche Dicke und Oberfläche besaßen, in Benzin-Schwefelchlorürlösungen getaucht. Dann wurde der Kautschuk mit Aceton extrahiert und der Schwefel bestimmt. Auf Grund seiner Versuche kommt B. Bysow zu dem Schlusse, daß der Grad der Vulkanisation von der Konzentration abhängig ist und daß somit der vulkanisierte Kautschuk eine Adsorptionsverbindung darstellt. (Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1910, Bd. [illegible])

Wo. Ostwald: Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks II.

Verfasser bespricht die von F. W. Hinrichsen und E. Kindscher einerseits und B. Bysow andererseits unternommenen Arbeiten und versucht die Widersprüche der Resultate genannter Autoren zu klären. Zunächst sind die untersuchten Konzentrationsgebiete stark voneinander verschieden. Die von Hinrichsen und Kindscher angewandten Schwefelchlorürkonzentrationen bewegen sich in dem Intervall 1,337 bis 2,362 %, während Bysow Konzentrationen zwischen 0,0125 bis 0,1 % verwendete. Von Hinrichsen und Kindscher wurde das Konzentrationsgebiet untersucht, in dem sich die Adsorptionskurve derartig asymptotisch einer Geraden und Parallelen zur Abszisse nähert. Andererseits fallen die Versuche von Bysow in das Bereich der großen Verdünnungen, bei denen die charakteristischen quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption am deutlichsten zutage treten. Die Widersprüche der beiden Arbeiten sind also nur scheinbare. Die Resultate sprechen durchaus im Sinne der vom Verfasser vorgeschlagenen Adsorptionstheorie der Schwefelaufnahme des vulkanisierenden Kautschuks. (Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1910.)

P. Alexander: Theorie und Praxis der Regeneration des Kautschuks. (Chem.-Ztg. 1910, S. 789, 798, 807.)

B. Bysow: Zur Theorie der Heißvulkanisation.

Nach Untersuchungen des Verfassers ist bei der Heißvulkanisation das Verhältnis von angewandtem zu gebundenem Schwefel nahezu konstant, falls die Vulkanisationsbedingungen (Zeit, Temperatur und Art der Vulkanisation) konstant sind. Dieselbe Gesetzmäßigkeit tritt nach Versuchen von B. Bysow unter gleichen Vulkanisationsbedingungen auch bei den [illegible] auf. (Gummizeitung 25, S. 119, 1910.)

F. W. Hinrichsen u. J. Marcusson: Zur Kenntnis der Kautschukharze.

Wie Harries festgestellt, kommt dem Kautschukkohlenwasserstoff symmetrische Konstitution zu. Somit ist bei ihm und seinen Oxydationsprodukten optische Aktivität nicht zu erwarten. Diese Annahme wurde von den Verfassern durch Versuche bestätigt. Hingegen wurde im Verlaufe der Untersuchungen ermittelt, daß die Kautschukharze zum Teil optische Aktivität besitzen. Diese Eigenschaft kommt außer den Harzen von Para- und Ceylonkautschuk, die beide von derselben Pflanzenart Hevea abstammen, allen anderen untersuchten Sorten zu. Dieselbe Beobachtung wurde bei vulkanisierten Proben gemacht. Fernerhin stellte es sich heraus, daß sich die Harze verschiedener Kautschuksorten gegen Alkali verschieden verhalten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diejenigen Kautschuksorten, welche sich durch eine merkliche optische Aktivität der Harzbestandteile auszeichneten, auch stets größere Mengen (mehr als 60 %) von unverseifbaren Stoffen enthielten. Aus den weiteren Untersuchungen ergab sich, daß die unverseifbaren Bestandteile der Harze die eigentlichen Träger der Aktivität sind. Das Fehlen der Aktivität bei Para- und Ceylonsorten dürfte mit ihrem hohen Gehalte an verseifbaren Anteilen in engem Zusammenhange stehen. Fernerhin konnte festgestellt werden, daß die optisch aktiven Anteile der Harze die aus dem Latex stammenden Begleitstoffe sind, während, wie zu erwarten, die Oxydationsprodukte des inaktiven Kautschukkohlenwasserstoffs optisch inaktiv sind. Die Ermittelung der Jodzahlen der Kautschukharze lassen keine Regelmäßigkeiten erkennen, sondern weisen nur auf stark ungesättigte Natur hin.

(Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 49.)

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Ueber die Unterscheidung des Para- und Ceylonkautschuks von anderen Kautschuksorten.

Man hat versucht, die Bestimmung der Menge des Harzbestandteils zur Kennzeichnung einzelner Kautschuksorten zu verwenden. Die Menge der acetonlöslichen Bestandteile ist aber je nach der Behandlungsweise des Kautschuks sowie nach Alter der Pflanze etc. schon bei Sorten gleicher botanischer Herkunft erheblichen Schwankungen unterworfen. Verfasser stellten fest, daß gewisse Zusätze in Kautschukmischungen, besonders Ceresin, große Veränderungen des Harzgehaltes bewirken. Der Gehalt an acetonlöslichen Bestandteilen von Parakautschuk wurde z. B. durch Mischen mit 3 % Ceresin und darauffolgender Vulkanisation um 2½ % vermehrt. Mehr Aussicht auf Erfolg bietet die Unterscheidung von Kautschuksorten nach den optischen Eigenschaften ihrer Harze. Die acetonlöslichen Bestandteile von Para- und Ceylonkautschuk, also Heveakautschuk, besitzen keine optische Aktivität, während diese Fähigkeit allen anderen Sorten zukommt. Es wurde festgestellt, daß sich bei den aktiven Anteilen die Aktivität durch Behandeln der acetonlöslichen Bestandteile mit alkoholischer Natronlauge in den unverseifbaren Bestandteilen anreichern läßt, während die verseifbaren Anteile inaktiv sind. Dieselbe Beziehung gilt sowohl für Rohkautschuk als auch für vulkanisierte Sorten. Die Trennung der unverseifbaren Bestandteile erfolgt nach der Vorschrift von Spitz und Hönig. (Chem.-Zeitg. 1910, Heft [illegible], S. [illegible])

F. W. Hinrichsen und J. Marcusson: Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen.

Die gewöhnlich verwendeten Verfahren zur Ermittelung der Füllmaterialien in Kautschukproben, wie Kochen mit Petroleum oder Xylol unter Druck, sind nicht ohne weiteres anwendbar, wenn in den Füllstoffen leicht zersetzliche Sulfide wie Goldschwefel oder Kohlensäure abspaltende Karbonate vorhanden sind. Einwandfreie Resultate erhält man durch Lösen der Kautschuksubstanz in Anisol oder Phenetol bei 90–120°, also bei Temperaturen, die unterhalb der Zersetzungstemperaturen genannter Verbindungen liegen.

(Chem.-Zeitg. 1910, S. 839.)

P. Breuil: Ueber die Einwirkung von Wärme und Kälte auf Kautschukwaren.

Die Versuche wurden mit Kautschukproben verschiedener Kautschukgehalte bei – 10°, + 10°, + 50° und + 100° ausgeführt. Die Proben wurden ½ Stunde den betreffenden Temperaturen ausgesetzt und sodann im Zerreißapparat geprüft. Die Versuche ergaben, daß der Kautschuk von Kälte wie Wärme in seinen Eigenschaften wesentlich beeinflußt wird. (Le Caoutchouc et la Gutta-percha 1910, S. [illegible])

V. Henry: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Kautschuk.

Kautschukplatten wurden der Einwirkung der Strahlen einer Quecksilberlampe ausgesetzt, die reich an ultravioletten Strahlen sind. Die Entfernung der Proben von der Lichtquelle betrug 20 cm, die Einwirkungsdauer 20–40 Stunden. Unvulkanisierte Kautschukplatten wurden stark angegriffen, während bei vulkanisierten Stücken gleiche Erscheinungen erst nach sehr langer Einwirkungsdauer zu beobachten waren. Die Vulkanisation schützt also den Kautschuk vor der schä

Digitized by Google

digenden Wirkung der ultravioletten Strahlen. Sehr nachteilig ist die Wirkung dieser Strahlen auf Kautschuk, der aus Benzinlösungen dargestellt wurde. Verfasser stellen durch Versuche fest, daß die alterierende Wirkung nicht von den ultravioletten Strahlen selbst hervorgebracht wird, sondern daß die Reaktion als Oxydationsprozeß aufzufassen ist. Diese Resultate dürften besonders für die Ballonstoffe verwendende Luftschiffahrt wichtig sein, da die Hüllen sehr stark dem Sonnenlichte ausgesetzt sind, zumal die höheren Luftregionen reicher an ultravioletten Strahlen sind als die tieferen.

(Le Caoutchouc et la Guttapercha 1910, S. 1371.)

E. Sinclow, H. Just und H. Booth: Die mechanische Prüfung von Ballonstoffen.

(India Rubber Journal 41 Nr. 6 1910.)

F. Alexander: Ein Beitrag zur Kenntnis der Kautschuklösungen.

Der Kautschuk bildet beim Quellen in Benzin, Benzol, Toluol etc. kolloidale Lösungen, die sich beim Filtrieren wieder glatt in Kolloid und Quellungsmittel trennen. Nur eine 1%ige Paralösung läßt sich z. B. unter gewissen Bedingungen filtrieren. Der Kautschuk muß vorher heiß und gut mastiziert werden. Durch Anwendung von Amylazetat ließ sich eine 1%ige Paralösung herstellen, die noch ziemlich dünnflüssig war und sich durch gewöhnliches Papierfilter filtrieren ließ. Auf Zusatz von Alkohol etc. scheidet sich aus der hellbernsteingelben Lösung der Kautschuk rein weiß aus.

(Chem. Ztg. 1910, S. 266, 471 und 1721.)

S. Sh. Pickles: Konstitution und Synthese des Kautschuks.

(Chem. Ztg. 1910, S. 56.)

Harries: Ueber den gegenwärtigen Stand der Chemie des Kautschuks.

(Gummiztg. 24 S. 850 1910.)

Schuradschowsky: Verwendung von Naphthensäuren zur Regeneration von Kautschuk und zur Herstellung von Kautschuklösungen.

(Färber Industrie-Zeitg. 1910 S. [illegible]3.)

A. Axelrod und F. Jacobsohn: Kautschuklösungsmittel und Kautschuklösungen.

(Gummiztg. 1910 S. 1155 1156.)

V. Henri: Durchlässigkeit des Kautschuks für Gase.

(Le Caoutchouc et la Guttapercha 1910 S. 1351.)

F. W. Hinrichsen: Physikalisch chemische Kautschukstudien.

(Zeitschr. f. angew. Chemie 1910 S. 1315.)

K. Memmler und A. Schob: Mechanische Kautschukprüfung, insbesondere über die Probenform beim Zugversuch mit Weichgummi.

(Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefl. 1910 S. 270 u. 301.)

H. Hübener: Ueber kurzvulkanisierten Kautschuk III.

(Gummiztg. 24 S. 477 1910.)

F. Frank und E. Marckwald: Ueber ostafrikanische Plantagenkautschuke.

(Gummiztg. 25 S. 193 1910.)

Einige Untersuchungen von Rohkautschuk und Guttapercha.

(Mitt. des kolonial-Wirtschaftl. Komitees 1910 Nr. 1.)

A. Schwartz: Prüfung von Kautschuk für elektrotechnische Zwecke.

(Gummiztg. 1910 25 S. 119 und 465.)

Richard Willstätter und E. Waser: Zur Kenntnis der Cyclooktan-Reihe.

(Ber. d. deutsch-chem. Ges. 1910, Nr. 4 S. 1176.)

Ueber die Synthese des Kautschuks und seiner Homologen.

(Gummimarkt 1910 S. 169 und 170.)

A. Schwartz: Die mechanische Hysteresis des Kautschuks.

(India Rubber Journal 1910 S. 376.)

R. Ditmar: Die Kautschukchemie in den Jahren 1909 und 1910.

(Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1910 Bd. 7 S. 278.)

S. Sh. Pickles: Die Bildung und Konstitution von Kautschuk.

(India Rubber Journal 1911 S. 374.)

E. Fickendey: Die sogenannte Koagulation des Kautschuks.

(Zeitschr. Chem. Ind. Koll. 1911, Bd. 8 S. 13.)

F. Frank und K. Birkner: Zur Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in Kautschukwaren.

Die von den Verfassern vorgeschlagene Methode beruht auf der Oxydation mittels Ammoniumpersulfat und rauchender Salpetersäure. Nach Vollendung der Reaktion wird sodann Quecksilber und Antimon in üblicher Weise als Sulfid bezw. Oxyd bestimmt.

(Chem. Ztg. 1910, S. 49.)

J. Dilland und H. E. Potts: Anwendung von Pyridin in der Kautschukanalyse.

(Journ. of the Society of Chemical Industry 29 S. 1142.)

O. Korneck: Kritische Untersuchungen über die analytischen Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks.

Verfasser analysierte 11 verschiedene Kautschuksorten nach den in der Literatur bekannten Analysenmethoden. Als solche kommen in Betracht a) Differenzmethode, b) direkte Fällungsmethoden 1. nach Fendler, 2. nach Schneider, 3. nach Spence, c) Derivatmethoden 1. nach Budde, 2. nach Fendler-Kuhn, 3. nach Harries-Fendler, 4. nach Harries, 5. Harzbestimmung mittels Ozon.

Die Differenzmethode setzt sich aus folgenden Einzelbestimmungen zusammen: Feuchtigkeitsbestimmung, Harzbestimmung, Bestimmung der unlöslichen Verunreinigungen und Bestimmung der Eiweißstoffe. Der Rest wird als Reinkautschuk angesprochen. Diese Schlußfolgerung ist aber falsch, sowie nur eine dieser Einzelbestimmungen ungenaue Werte liefert. Gänzlich unbrauchbare Resultate müssen sich ergeben, wenn durch einen unglücklichen Zufall sich die Fehler aus allen Operationen gleichzeitig einseitig addieren. Verfasser arbeitete eine neue Form für die Feuchtigkeitsbestimmung aus, die er aber nur für kleine Substanzmengen empfiehlt.

Direkte Fällungsmethoden. Nach O. Korneck hat die Alkoholfällungsmethode von Fendler folgende Nachteile: „Bei einmaliger Fällung von Kautschuk mit Alkohol aus einer Lösung resultiert wohl reiner Kautschuk, aber kein Gesamtkautschuk. Bei der Fällung von Kautschuk aus wässerigen Lösungen erhält man keine quantitativen Ausbeuten. Im Trockenrückstande der Kautschukfällung finden sich analytisch bestimmbare Kautschukmengen. Infolge der entsprechenden Bezeichnungen „Harz beim Reinkautschuk“ bezw. „Reinkautschuk beim Harz“ werden die Fehler häufig ausgeglichen. Dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei dieser Methode keine chemischen Veränderungen stattfinden. Der Rohkautschuk wird vielmehr nur mehr oder weniger vollkommen entmischt.“ Die fraktionierte Fällungsmethode von Schneider enthält nach Verfassers Ansicht kritische und experimentelle Schwierigkeiten. Nach vorgenommenen Elementaranalysen bestätigt sich die Voraussetzung Schneiders, daß α-Kautschuk besser als β-Kautschuk sei, nicht. Die Methode von Spence stellt dagegen das Beste dar, was auf dem Gebiete — durch die Fällungsmethoden — bisher publiziert worden ist. Sie ist nach den vorliegenden Erfahrungen nur zu empfehlen.

Derivatmethoden. Das Verfahren von Budde lieferte im allgemeinen niedrigere Resultate als andere Methoden. Im Filtrat der Tetrabromidfällung fand sich noch Kautschuk vor. Die „unlösliche Kautschuksubstanz“ verhält sich indifferent gegen Brom und wird so häufig unvollkommen oder gar nicht bromiert. Vielleicht findet auch Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Der vom Verfasser gegen die Methode von Fendler-Kuhn angeführte Fehler ist, daß nicht unwesentliche Mengen eines wahrscheinlich aus den Harzen stammenden festen Körpers mitgerissen werden. Deshalb dürfte man besonders bei harzreichen Kautschuksorten zu hohe Werte finden. Das Nitrosit nach Fendler. Verfasser stellte fest, daß nach Fendlers Vorschrift eine quantitative Harzextraktion auch mit sechsstündiger Extraktionsdauer nicht durchgeführt werden kann. Der Umstand, daß diese Nitrositmethode vielfach zu hohe Werte liefert, ist meist bei der von Fendler angegebenen Arbeitsweise auf die Anwesenheit von Kautschukharzen zurückzuführen. Außerdem hält das nach Fendler hergestellte Nitrosit nitrose Gase, Petroläther und Benzol zurück.

Zum Schluß beschreibt O. Korneck eine von ihm ausgearbeitete neue Ausführungsform der Harriesschen Nitrositmethode, die nach seinen Angaben recht brauchbare Werte für Rohkautschuk liefert.

(Gummiztg. 25 S. 12, [illegible])

O. Hübener: Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid. (Gummiztg. 24 S. 740 1910.)

G. Fendler: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.

(Gummiztg. 24 S. 831 1910.)

G. Hübener: Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid. (Gummiztg. 24 S. 1067 1910.)

Th. Budde: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.

(Gummiztg. 25 S. 2[illegible] 1910.)

O. Korneck: Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.

(Gummiztg. 25 S. 12[illegible] 1910.)

G. Fendler: Ueber die Untersuchung des Rohkautschuks.

(Gummiztg. 25 S. 311 351 1910.)

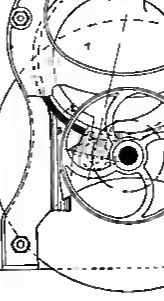
Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 233578 vom 24. 7. 1910. Dr. Sigmund Kapff in Aachen. Vorrichtung zum Trocknen von Stoffbahnen. Um Wachstuch, Kunstleder, Tapeten und andere Stoffbahnen, die einen Ueberzug einer Masse erhalten haben, rasch zu trocknen, führt man die Stoffbahn unmittelbar nach Passieren der Auftragvorrichtung 1 in einen durch Heizrohre 2 geheizten Kasten 3 über Führungswalzen 4 schräg nach oben und dann in einem gleichen Kasten 5 nach unten. Am höchsten Punkt der Vor-

Digitized by Google



richtung ist ein zu einem Ventilator führendes Rohr d angeschlossen, durch das die Dämpfe des Lösungsmittels der Auftragmasse abgesaugt und einer Wiedergewinnungsanlage zugeführt werden. H.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b)

D. R.-Patent Nr. 231 159 vom [illegible] 1. 1910. Eduard Benedictus in Paris. Verfahren zur Herstellung von Verbundgläsern durch Vereinigung von Glasplatten mit Zelluloidplatten. Eine Zelluloidplatte wird mit einem Lösungsmittel an der Oberfläche aufgeweicht und dann unter Anwendung von beträchtlichem Druck gegen eine Glasplatte gepreßt. Hierdurch wird eine bisher nicht erreichte innige Verbindung zwischen Glas- und Zelluloidplatte erzielt. Derartige Verbundplatten können allgemein an Stelle von Glasscheiben benutzt werden, besonders für Fenster und Spiegelscheiben von Fahrzeugen. H.

Fig. 1

Fig. 2.

Britisches Patent Nr. 25 821 vom Jahre 1910. The New Eccles Rubber Works Limited and Frederick Henry Smith in Eccles. Maschine zur Herstellung von Kautschukbällen. Aus übereinander angeordneten, mit Kautschuklösung bestrichenen Kautschukplatten werden gleichzeitig zwei Stücke 1 und 2 (Fig. 1) ausgestanzt, die ungefähr elliptische Gestalt besitzen und derart zueinander angeordnet sind, daß die Hauptachsen der Ellipsen sich im rechten Winkel schneiden. Diese Stücke werden durch die Stanzen an den Rändern zusammengedrückt, so daß ein [illegible] Ballwerkstück hergestellt wird. Die Stanzen 3 und 4 (Fig. 2) werden durch Bewegung des Handhebels 5 mittels auf der Welle 6 sitzender Exzenter und mit diesen verbundenen Hebeln gegeneinander bewegt, bis sie zusammentreffen und eine geschlossene Form bilden. Die eine Kautschukplatte 2 wird auf die Stanze 3, die andere 1 auf zwei Halter 7 gelegt, die beim Abwärtsgange der Stanze 3 nach Antreffen der Stellschraube 8 auf die Traverse 9 mitgenommen und beim Aufwärtsgange der Stanze durch Federn 10 wieder in ihre Ruhelage gebracht werden. H.

Französisches Patent Nr. 422 268. Henri Louis Constant Genoux. Künstliches Fischbein für Korsetts, Kleidungsstücke usw. Ein Stahlband wird mit einem Gewebe umhüllt, das mit einem geeigneten Imprägnierungsmittel getränkt ist. Zweckmäßig wird ein schlauchförmiger Ueberzug angewendet, der auch aus Papier, Pergament, vegetabilischer Faser usw. bestehen kann. Die abgeschnittenen Stücke taucht man mit den Enden in das Imprägnierungsmittel des Ueberzuges, um das dort freiliegende Stahlband zu schützen. H.

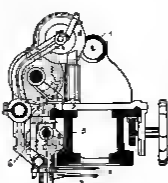
Französisches Patent Nr. 422 342. The Cande Rubber Washing Company Limited und Mosland Mitchell Dunn in England. Vorrichtung zur Entfernung von Fremdkörpern aus Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Bei den bekannten Walzen für Kautschukwaschmaschinen, die mit zickzackförmig verlaufenden Längsrippen 1 versehen sind, werden zwischen den Rippen prismatische, kegel- oder halbkugelförmige Zapfen 2 verschiedener Länge eventuell in abwechselnder Anordnung angebracht, die eine gute Durcharbeitung der Stoffe bewirken. H.

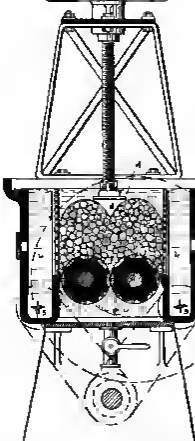
Französisches Patent Nr. 421 354. Adolphe Dejardin in Belgien. Maschine zum Zerkleinern von Kautschukpflanzen und ähnlichen Pflanzenteilen. Die Pflanzenteile nimmt ein Behälter 1 auf, der durch ein Getriebe in Schwingungen versetzt wird und Kugeln, Steine und ähnliche Mahlkörper enthält,

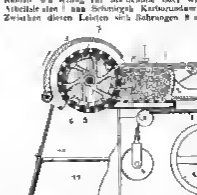
welche bei der Bewegung des Behälters auf die Pflanzenteile aufschlagen und sie zerkleinern. Der untere Teil des Behälters ist mit Öffnungen 2 versehen, durch die die zerkleinerten Stücke in ein zu einem Sammelgefäß führendes Rohr 3 fallen. Der Antrieb kann auch so getroffen werden, daß der Behälter sich abwechselnd auf und abwärts bewegt. H.

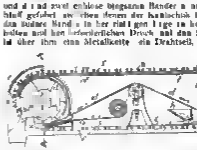
Oesterreichisches Patent Nr. 47 303. Thomas Gare in New Brighton (Engl.). Maschine zum [illegible] Zermahlen von vulkanisiertem Kautschuk. In einem Gehäuse 1 dreht sich eine Trommel 2, die mit einer auswechselbaren Reibfläche 3 versehen ist. Die Kautschukstücke 4 werden mittels einer Zuführungsvorrichtung gegen die Reibtrommel geführt, welche aus einer Reihe unter Wirkung der Feder 5 stehender, unabhängig voneinander beweglicher Kolben 6 besteht, die in einem Rahmen 7 am Gehäuse 1 angeordnet sind. Unterhalb der Kautschukstücke befindet sich eine Riffelwalze 8, welche durch ein Schaltgetriebe ruckweise gedreht wird. Da die Kolben 6 den Kautschuk gegen die Walze 8 drücken, wird dieser in demselben Maße vorgeschoben. H.

Amerikanisches Patent Nr. 983 397. William P. Mc Ganard in Somerville (Mass.). Maschine zum Schneiden von Kautschukringen. Die Ringe werden aus einem Schlauch 1 geschnitten, der auf einen Dorn 2 aufgezogen ist, welcher zwischen den Spitzen einer Drehbank rotiert. Gegen diesen Schlauch werden mehrere Kreismesser 3 bewegt, welche auf Hebeln 4 gelagert sind, die an einem am Drehbankbett 5 geführten Support 6 angeordnet sind und durch Kurvenscheiben 7 gesteuert werden. Nach dem Schnitt werden die Messer 3 zurückgezogen, und der Support 6 wird mittels der Schraubenspindel 8, die durch ein Schaltgetriebe um einen bestimmten Betrag gedreht wird, entsprechend der Breite der zu schneidenden Ringe am Drehbankbett verschoben. Hierauf gehen die Messer wieder zum Schnitt vor. Die im Support 6 sitzende Mutter für die Schraubenspindel 8 besteht aus zwei beweglichen Teilen, die mittels des Handhebels 9 gegeneinander bewegt, oder voneinander entfernt werden können. Im ersteren Falle wird der Support durch die Spindel verschoben, im zweiten steht er still. Damit die Messer nicht gegen den Spindelstock der Drehbank stoßen können, ist am Drehbankbett ein Anschlag angeordnet, gegen den









ein Hebel 10 schlägt, durch dessen Drehung die Teile der Spindelmutter auseinander bewegt werden, so daß der Support stehen bleibt, selbst wenn die Maschine selbst weiterläuft. H.

Französisches Patent Nr. 428402. The Cinda Rubber Washing Company Limited und Mosland Mendell Benson in England. Maschine zum Waschen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Bei der bekannten Waschmaschine mit zwei in einem Troge 1 umlaufenden mit zickzackförmigen Leisten versehenen Walzen 2, über denen ein pendelndes Druckstück 3 sitzt, sind in den seitlichen Ueberlaufräumen 4 Rührwerke 5 angeordnet, welche verhindern, daß die ausgewaschenen Unreinigkeiten sich unten absetzen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 983691. George E. Whipple in Westfield (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Fischbeinersatz für Peitschenstiele. Die Haut von Walen wird in Streifen geschnitten und etwa 18 Stunden in Kalkwasser gelegt, dann 3 bis 15 Stunden in einer Pottaschenlösung erweicht, ausgewaschen und mit einer Lösung von [illegible] gebleicht, in der sie ein bis fünf Tage verbleibt. Die Streifen werden sodann gestreckt und in diesem Zustande getrocknet. Durch Pressen wird die gewünschte Gestalt erhalten. H.

Amerikanisches Patent Nr. 984758. Charles Edward Lindner in Lancaster. — Maschine zum Pulverisieren von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. Zur Aufnahme des zu zerkleinernden Kautschuks dient ein Behälter 1 mit durchbrochenen Wänden, welche eine Luftströmung zur Abkühlung des Kautschuks zulassen. In diesem Behälter ist eine bewegliche Wand 2 angeordnet, die unter der Wirkung eines an einem Seil 3 hängenden Gewichts 4 den Kautschuk gegen die in dem Gehäuse 5 umlaufende Mahlwalze 6 preßt. Die hohle Mahlwalze trägt in schraubenwindungsförmigen Rinnen, die schräg zur Mittellinie oder winkelförmig verlaufen, Arbeitsleisten 7 aus Schmirgel, Karborundum oder ähnlichem Stoff. Zwischen diesen Leisten sind Bohrungen 8 vorgesehen, durch die

mittels der als Ventilatorflügel ausgebildeten Speichen 9 Luft zur Kühlung der Walze 6 und des Kautschuks geblasen wird. Durch eine Schraube wird die Mahlwalze während des Rotierens auf ihrer Achse hin und her verschoben. Der gepulverte Kautschuk fällt durch ein Loch 10 in einen Kasten 11, der aus der Maschine herausgefahren werden kann. Das Handrad 12 gestattet unter Vermittlung des Zahnrades 13 und des Sektors 14 das Zurückziehen der Wand 2, um den Behälter 1 neu zu füllen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 986162. Thomas Lees in New Brighton (Engl.). Maschine zum Herstellen von Kautschukplatten aus gepulvertem vulkanisiertem Kautschuk, sowie zum Ueberziehen von Webstoffen mit solchen Platten. Ueber zwei mit Flanschen versehenen Trommeln a und b sind zwei endlose biegsame Bänder c und d aus Metall oder Stoff geführt, zwischen denen der Kautschuk fortbewegt wird. Um das äußere Band c in der richtigen Lage zu dem inneren Band d zu halten und den erforderlichen Druck auf den Kautschuk auszuüben, ist über ihm eine Metallkette, ein Drahtseil, ein Riemen oder ein

anderes Zugorgan e angeordnet. Der mittels des Trichters f aufgebrachte pulverisierte Kautschuk wird von den Bändern um die Trommel b geführt, hierbei zu der gewünschten Dichte zusammengepreßt und gleichzeitig von der in ihm enthaltenen Luft befreit. Hierauf gelangt er zu der mit einem Gehäuse o umgebenen Trommel a, die erhitzt wird, so daß die Kautschukteilchen sich fest miteinander vereinigen, und schließlich über eine Kühlvorrichtung q zur Aufwickelrolle. Läßt man mit dem Kautschukpulver eine in der üblichen Weise präparierte Gewebebahn zwischen die Bänder c und d einlaufen, dann wird diese sich mit der Kautschukplatte verbinden. H.

Britisches Patent Nr. [illegible] 910. William David Ashton Bush in Paisley. Herstellung von Isoliermaterial. Man mischt karbonisiertes Holzmehl, Holzpulpe u. dgl. mit Papierbrei und eventuell harzsaurem Aluminium (aus harzsaurem Natron und Aluminiumsulfat erhalten). K.

Britisches Patent Nr. [illegible]/1910. John [illegible] Gall in [illegible]. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. Man knetet den Kautschuk in nicht geschmolzener Form in Gegenwart eines lediglich die Begleitharze lösenden Mittels. K.

by Google

Britisches Patent Nr. 13692/1910. William Goheen Lindsay in Newark (U. St. A.). Herstellung von Pyroxylinverbindungen. Man behandelt Nitrozellulose mit Benzylbenzoat. K.

Britisches Patent Nr. 11281/1910. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Stoffe. Man erhitzt 2.3-Dimethyl-1.3-Butadien $[CH_2 : C(CH_3) - C(CH_3) : CH_2]$ entweder allein oder mit einer indifferenten Substanz (Wasser, Kochsalzlösung, Alkohol, Aether, Benzin) oder auch in Gegenwart einer Base bzw. eines als Base wirkenden Salzes auf etwa 100° C. K.

Britisches Patent Nr. 17445/1910. William Alexander und Peter Alpine Dunderdale in Burton-on-Trent. Regenerierung von Kautschukabfällen. Man zerkleinert die Abfälle, bis eine homogene Masse erreicht, die man dann in Formen bringt und bei einem Druck von höchstens 150 Atm. vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 423316. Stephen Schreyl Riegler et Erik Lieder. Verfahren zur Herstellung einer widerstandsfähigen Masse aus Papier. Lumpen oder Papierabfälle werden in heißem Wasser 24 Stunden lang eingeweicht, dann in Wasser gekocht, von neuem lange Zeit hindurch (24 Stunden) in kaltem Wasser eingeweicht, dann vom Wasser abgepreßt, mit dünnem Leim und endlich mit konzentrierter Stärke oder dgl. und mit Wasserglas und Zinkoxychlorid gemischt, worauf die erhaltene Masse geformt und getrocknet wird. Um ihr noch mehr Festigkeit zu verleihen, setzt man ihr Gips, Zement, Asbest, Kalk, Sand oder pulverisierte Steine zu. K.

Französisches Patent Nr. 413409. Harold Theodore Greenhill und der Linde. Verfahren zur Wiedergewinnung von Kautschuk. Um Kautschuk aus solchen enthaltenden Stoffen zu isolieren, erhöht man die Schwimmfähigkeit der Kautschukteilchen, indem man die Stoffe der Einwirkung von Substanzen wie die flüchtigen, flüssigen Bestandteile der Terpentinreihe, die Olefine, Benzol, Phenol und seine Homologen, ätherische Öle, fette Öle, bestimmte Alkohole, Aether, Ester, Aldehyde, Terpentin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlensäure, Anilin o. dgl., Schwefel, Isopren, Kreosot unterwirft und dann die gequollene Kautschuk-Masse mit einer ihr spezifisches Gewicht erhöhenden Substanz behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 423774. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung von nicht entzündbarem Zelluloidersatz. Man fällt aus den Lösungen der Formylzellulose oder des Zellulosephosphorformiats in Ameisensäure mit Hilfe von Amylacetat u. dgl. viskose Massen, entfernt aus denen das Löse- und Fällmittel und mischt die Massen mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln. K.

Österreichisches Patent Nr. 41234. Les Produits Chimiques de Clichy J. Kaslas & Co. in Paris. Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen sowie zur Reinigung und Verbesserung des Kautschuks. Als Lösungsmittel werden Terpineol ([illegible] oder [illegible]) verwendet; nach der Terpineollösung Flüssigkeiten zugesetzt, die mit dem Terpineol mischbar sind und den Kautschuk oder die Verunreinigungen fällen. Will man dem Kautschuk Harze (wie Kopalharz) einverleiben, so setzt man der Terpineolkautschuklösung eine Terpineolharzlösung zu. K.

Österreichisches Patent Nr. 17233. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man behandelt chinesisches Holzöl bzw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze mit Aminen oder Hydroxylderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlingen in Gegenwart von Kondensationsmitteln. Die in der ungefähren Konsistenz des Kautschuks gewonnenen Produkte können Kautschuk, Guttapercha und Balata für viele Zwecke ersetzen.

Österreichisches Patent Nr. 17238. Zusatz zum Österr. Patent Nr. 17233. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. An Stelle des Holzöles bzw. der Holzölfettsäuren usw. können mit mehr oder weniger gutem Erfolge auch andere Fette oder Öle bzw. Fettsäuren oder auch Ester der Fettsäuren mit höheren Alkoholen in dem Verfahren des Hauptpatentes Verwendung finden. K.

Österreichisches Patent Nr. 17239. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. Man kombiniert Viskose mit den gemäß den (österreich.) Patenten Nr. 17233 und 17238 erhältlichen Produkten eventuell unter Zusatz von [illegible] oder weichmachenden Agentien. K.

Österreichisches Patent Nr. 44211. Dr. Woldemar [illegible] in Basel. Verfahren zur Herstellung von celluloidähnlichen plastischen Massen. Man verknetet gelatinierte Zelluloseester mit Phenol-, Kresol- oder Naphtholestern oder Thioestern oder deren Derivaten. Die so hergestellten Massen eignen sich zur Herstellung von Kämmen, [illegible], Ringen und Drechslerwaren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 955360. Alfred Sedlmayr in München. Verfahren zur Herstellung von Stoffen hoher Widerstandsfähigkeit. Asbestfasern werden mit verflüssigtem Harz gemischt und das Gemisch wird gepreßt und im Vakuum erhitzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 950676. William H. Wright und Joseph Gillmore in Schenectady (New York). Feuerfestes Isoliermaterial. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Seifenstein, Ton und geschmolzenem Kryolith. K.

Amerikanisches Patent Nr. 951020. William K. S. Seigle in Nashua (U. St. A.). Verfahren zur Herstellung eines Isoliermaterials. Faserstoffe (Asbest) werden mit Zement und einem festen schmelzbaren Kohlenwasserstoff erhitzt und dann in verflüssigtem Kohlenwasserstoff bei einer solchen Temperatur eingetaucht, daß der ursprünglich zugemischte Kohlenwasserstoff flüssig wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 959650. William James Thorold in London. Masse. Zur Herstellung der Laufflächen der Pneumatiks u. dgl. geeignete Masse entsteht, wenn man feinen Kautschuk in rohem [illegible]benzol löst und dann die Lösung bei 125—160° C destilliert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 960427. William G. F. Siegmann in [illegible]. Masse. Häcksel (60 engl. Pfund), kalzinierter Magnesit (75 engl. Pfund), Asphalt (8 Gallonen), Magnesiumchlorid (6 Gallonen) und Borsäure (10 Unzen) werden miteinander gemischt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 961360. William Goheen Lindsay in New York. Pyroxylinverbindung. Man kombiniert Nitrozellulose mit Benzylbenzoat. K.

Amerikanisches Patent Nr. 961651. Israel [illegible]berg in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung säure- und feuerbeständiger Körper. Reine Kieselsäure (Quarzsand) wird mit Wasserglaslösung angerührt, daraus werden Körper geformt, diese mit Kieselfluorsäure imprägniert und gebrannt, bis das gebildete Natriumsilicofluorid verjagt ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 962877. Jesse W. Aylsworth in East Orange (New Jersey). Zelluloidmasse. Die Transparenz, Flexibilität usw. des Zelluloids wird dadurch erhöht, daß man [illegible] oder einen anderen Zelluloselöser mit einer halogenisierten Fettsäure (Chlorstearinsäure) mischt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 964304. Arnold Nelson in Chicago. Herstellung von künstlichem Kautschuk. Zu einer Kaliumbichromatlösung wird eine die Chromsäure in Freiheit setzende Säure gegeben, worauf man zu der Lösung Alkohol gibt zwecks Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd. Hierauf fügt man Glyzerin zu und mischt die erhaltene Masse mit einer Leimsubstanz, worauf man endlich erhitzt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 965137. Byron B. Goldsmith in New York. Gehärtete Eiweißverbindung. Eine thermoplastische Masse erhält man durch Behandeln von vegetabilischem Eiweiß mit β-Naphthol oder seinen Äquivalenten und Formaldehyd, Erhitzen und Pressen der Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 968451. Bruno Emil Albert Georg Meyer in New Brunswick (New Jersey). Verfahren zur Regenerierung von Kautschukabfällen. Der Altkautschuk wird in einem Gemisch von chinesischem Holzöl und einem Kautschuklösungsmittel gelöst und der Kautschuk aus der erhaltenen Lösung gefällt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Entwicklung der deutschen Kautschuk-Industrie. Im Kolonial-Wirtschaftlichen Komitee hielt kürzlich der Vorsitzende des Zentralvereins Deutscher Kautschukwaren-Fabriken, Herr Generaldirektor **Hoff**, Harburg, einen interessanten Vortrag über die Geschichte der deutschen Kautschuk-Industrie, dem wir folgendes entnehmen.

Die Kautschukindustrie ist eine verhältnismäßig junge in unserem Vaterlande. Zuerst hörte man in Deutschland bereits um das Jahr 1736 von dem elastischen Kautschuk, wovon damals Charles Marie de la Condamine Proben der Akademie in Paris übergab, aber bis zum Jahre 1820 kannte man die näheren Eigenschaften des Kautschuks noch nicht, und die Eigenschaft, daß man mittels Kautschuk Bleistiftstriche vom Papier entfernen konnte, war bis dahin die einzig bekannte.

Im Jahre 1820 begann man zuerst damit, Fäden aus Kautschuk herzustellen und diese zu Elastics zu verarbeiten, was die Veranlassung zur Gründung der ersten Fabrik elastischer Gewebe in Deutschland war, die im Jahre 1829 in [illegible]walde (Lausitz) von François **Fonrobert** gegründet wurde.

Als i. J. 1839 der Amerikaner Charles **Goodyear** das Verfahren der Vulkanisation des mit Schwefel gemischten Kautschuks entdeckt und dieses Verfahren im Laufe der Jahre verbessert hatte, wodurch es zur Erzeugung einer harten und fischbeinartigen Masse, des Hartgummis, gelangte, wurde die Kautschukindustrie in die richtigen Wege geleitet. Ein Deutscher, der erst kürzlich verstorbene Herr H. C. L. **Meyer**, war es, der durch seine Versuche den Hartgummiprodukten, die er zwischen Zinnfolien formen ließ, Hochglanzpolitur verlieh. Die erste **Hartgummifabrik** wurde daraufhin in Amerika von Poppenhusen und in Deutschland im Jahre 1856 von H. C. **Meyer** in Harburg a. d. Elbe gegründet.

Neben der Hartgummifabrikation wurde auch der **Weichgummifabrikation** besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und bei der geringen Ausdehnung, welche zu jener Zeit die Industrie in Deutschland hatte, ist es verständlich, daß zunächst das Bestreben auf die Herstellung von Gebrauchsartikeln des täglichen Lebens gerichtet war

Digitized by Google

In Amerika hatte man bereits 1839 eine Fabrik für die Herstellung von Gummischuhen gebaut, welcher bald eine gleiche Gründung in Oesterreich folgte. Die ersten Gummischuhfabriken in Deutschland entstanden 1854 in Mannheim und Harburg. Die Harburger Fabrik produzierte bereits im Jahre 1860 täglich 10000 Paar Gummischuhe. Kaufmann und Techniker richteten dann den Blick auf die junge Kautschukindustrie, man erzeugte 1857 bereits technische Artikel, und auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 stellte das Harburger Werk bereits Gummiwalzen aus, eine Erfindung des vor einigen Jahren verstorbenen Herrn Kommerzienrat Maret. Weitere größere Unternehmungen wurden in der Zeit von 1849—1861 in Berlin, Hannover, Mannheim und Cöln-Nippes gegründet.

Mit der Gründung des Deutschen Reiches im Jahre 1871 nahm, wie die ganze deutsche Industrie, auch die Kautschukindustrie einen kräftigen Aufschwung. Eine Gründung folgte der anderen, und so entstand im Laufe der Jahre eine Reihe von ansehnlichen Fabriken, die sich teilweise auf Spezialartikel warfen, teilweise die sämtlichen gangbaren Fabrikate herstellten. Die rapide Entwicklung der deutschen Kautschukindustrie muß in erster Linie darauf zurückgeführt werden, daß die deutschen Industriellen die Fabrikation zuerst auf wissenschaftlicher Basis aufbauten, wodurch es ihnen gelang, sich eine ganze Reihe besonderer Vorteile zunutze zu machen.

In mehreren Zweigen der Kautschukindustrie nimmt Deutschland unbestreitbar den ersten Rang ein, und zwar in Artikeln aus Patentgummi und in diesen sowie in technischen Artikeln und in Pneumatiks für Fahrräder und Automobile versorgt es einen großen Teil des Weltbedarfs, so daß es der großen amerikanischen und der englischen Kautschukindustrie gegenüber als ebenbürtig zu betrachten ist. Es existieren heute in Deutschland, abgesehen von vielen kleinen Betrieben, rund 100 bedeutende Gummiwarenfabriken. Es werden ungefähr 45000 Arbeiter in den deutschen Kautschukwarenfabriken beschäftigt, und der Wert der jährlichen Produktion ist mit 300 Millionen Mark eher zu niedrig als zu hoch eingeschätzt. Die Einfuhr von Rohkautschuk belief sich im Jahre 1890 auf rund 13000 t und ist heute auf über 33000 t gestiegen. Die Ausfuhr an fertigen Gummiwaren bezifferte sich 1889/90 auf 22656000 M. und beträgt pro 1912 über 66 Millionen Mark.

Continentale Pegamoid Akt.-Ges. in St. Tönis bei Crefeld und in Brüssel. — Die mit einem Aktienkapital von Mk. 660000 arbeitende Gesellschaft hat im Jahre 1912 einen Nettogewinn von Mk. 93208 erzielt, nachdem Mk. 34200 zu Amortisationen verwandt wurden. Von dem Reingewinn erhält jede privilegierte Aktie eine 6%ige Dividende, jede gewöhnliche Aktie eine Dividende von Mk. 4,30, was zusammen Mk. 72480 ergibt; die übrigen Mk. 20728 dienen für Abgaben, Reserve und Verwaltungsratstantième. — Die Grundstücke und Gebäude der Gesellschaft stehen noch mit Mk. [illegible] 577, die Maschinen etc. mit Mk. 230728, Patente mit Mk. 4000 zu Buch, nachdem sukzessive größere Abschreibungen vorgenommen wurden. An Reserven sind Mk. [illegible] vorhanden.

Mannheimer Gummi-, Guttapercha- und Asbest-Fabrik in Mannheim. Der Abschluß für 1912 ergab nach 31485 Mk. (i. V. 28943 Mk.) Abschreibungen einschließlich 24068 Mk. (14410) Vortrag einen Reingewinn von 301711 Mk. (i. V. 318861) zur folgenden Verwendung: Sonderrücklage 13 [illegible] Mk. (13 [illegible] 73), Sonderabschreibungen 47437 Mk. (41496), Talonsteuerrücklage 4011 Mk. (5000), Neubaurücklage 14000 Mk. (20000), Sicherheitsbestand 6000 Mk. (0), Beamten- und Arbeiterunterstützungsbestand 14000 Mk. (22000), Gewinnanteile und Belohnungen 30475 Mk. (51521), 14 pCt. Dividende (wie i. V.) und Vortrag 27711 Mk. Wie der Geschäftsbericht ausführt, war das Berichtsjahr sowohl für die Gummi- als auch für die Asbest-Industrie eines der schwierigsten seit langer Zeit. Die Vorgänge am Gummimarkt sind bekannt. Wenn die Gesellschaft auch der Spekulation, die den Markt völlig beherrschte, ihren Tribut zahlen mußte, so sei es doch möglich gewesen, die ungünstigsten Momente beim Einkauf zu vermeiden und mit einem sehr niedrigen Bestand an Rohgummi ins neue Jahr überzugehen. Im Asbestgeschäft waren die Verkaufspreise nach der Auflösung des Asbest-Syndikats ungenügend und vielfach nicht ausbringend. Erst gegen Ende des Jahres kam wieder ein neues Syndikat zu stande, das aber vorläufig nur eine sehr mäßige und stellenweise nicht einmal ausreichende Erhöhung der Verkaufspreise vornehmen konnte. Nur eine wesentliche Steigerung des Umsatzes habe die empfindlichen Ausfälle einigermaßen auszugleichen vermocht.

Glanzfäden-Akt.-Ges. in Berlin. Das Unternehmen, das im vorigen Jahre von Carl Neudeggers Kommandit-Gesellschaft errichtet wurde und dessen Aktien sich auch jetzt sämtlich in der Liquidationsmasse dieser Firma befinden, schließt das Jahr 1912 mit einem Verlust von 11917 Mk. Die Einnahmen haben nur 3028 Mk., die gesamten Ausgaben einschl. der Löhne und Gehälter allerdings auch nur 11938 Mk. betragen. Demnach hat ein nennenswerter Betrieb im abgelaufenen Jahr noch nicht stattgefunden. In der Bilanz wird ein Bankguthaben von 42300 Mk. ausgewiesen. Auf das Aktienkapital von 1 Mill. Mk. waren am 31. Dezember 180000 Mk. noch nicht eingezahlt.

Akt.-Ges. La Soie artificielle in Paris. Die mit einem Aktienkapital von 1½ Millionen Francs arbeitende Gesellschaft hat im Jahre 1912 einen Reingewinn von Fr. 542926 erzielt. Die Firma hat nach Uebereinkommen mit dem Viskose-Syndikat das Recht, in ihrer Fabrik in Givet die Herstellungsverfahren des Syndikats anzuwenden.

Die Silkes-Fabriks-A. B. in Göteborg (Schweden), die erste und einzige Kunstseidenfabrik Schwedens, hat den Konkurs erklärt. Das Aktienkapital betrug 630000 Kr., wovon 130500 Kr. in bar, der Rest durch Ueberlassung von Patenten eingebracht wurde. Technischer Leiter war Ingenieur R. W. Strehlenert.

Eine neue Art Kautschuk. Der französische Generalinspekteur des Ackerbaues und der Kolonien, Jean Dybowski, hat in der Pariser Akademie der Wissenschaften eine neue Möglichkeit der Kautschukproduktion angekündigt, die große Aussichten für die Zukunft hat. Nach seiner Methode lassen sich aus einem Jelutong genannten Gummi auf leichte Weise die siebzig bis achtzig Prozent Kautschuk gewinnen, die er enthält. Der Jelutong genannte wird aus einer Pflanze gewonnen, die sich in großen Mengen im malayischen Archipel findet und ohne viel Kosten nach den Märkten von London, Antwerpen und Hamburg transportiert werden kann.

Ueber die Konkurrenz der Kunstseide bringt die Berliner Handelskammer folgende interessante Mitteilung: „Es ist besonders darauf hinzuweisen, in wie hohem Grade die Kunstseide in den letzten Jahren den Absatz und damit die Preisbildung der Naturseiden beeinflußt hat. Die großen Zentren der Seidenindustrie wie das Wuppertal und das sächsische Erzgebirge verarbeiten fast ausschließlich Kunstseide. Auch die Maschinenstickerei hat sich in den letzten Jahren dieses Artikels mit Erfolg bemächtigt, und die Stoffindustrie ist auf dem Wege, ihn zunächst gemischt mit anderen Faserstoffen zu verwenden. Bedenkt man, daß die jetzt in Europa bestehenden Kunstseidefabriken etwa 4000000 Kilogramm jährlich produzieren, so ist es begreiflich, daß die Menge nicht ohne Einfluß auf die Preisbildung der Naturseiden sein kann. Das Vordringen der Kunstseide hat freilich den Vorteil, daß die Spinnereien für Naturseiden gezwungen sind, beste Sorten zu verarbeiten, um der Konkurrenz der Kunstseide zu begegnen. Gegen Ende des Jahres machte sich eine Ueberproduktion in Kunstseiden geltend, die zur Folge hatte, daß die Preise beträchtlich fielen. Man konnte beste Marken, die noch vor wenigen Jahren mit 25 Mk. pro Kilogramm bezahlt wurden, zu 12 Mk. pro Kilogramm kaufen.“

Am Markt für Rohgummi beschäftigt die Angelegenheit des brasilianischen Syndikats für Para-Ware die Gemüter noch immer in erheblicher Weise; die Opposition der europäischen Händlerkreise dehnt sich aus und man kauft mehr und mehr Gummi aus Südostasien, um dadurch den hohen Preisen für Para-Sorten zu entgehen. Welchen Erfolg diese Opposition haben wird, steht dahin, da man schließlich der feinen Brasil-Gummis kaum wird entraten können. Ist die finanzielle Unterstützung, welche dem Syndikate von den Banken geleistet wird, ausreichend, um über die Fährlichkeit der ersten, in die Länge sich ziehenden Versuchszeit hinwegzukommen, so wird der schließliche Erfolg des Syndikates trotz aller Opposition wohl kaum ausbleiben. Inzwischen veröffentlichen einige der hervorragendsten ostasiatischen Gummigesellschaften ihre Geschäftsberichte für 1912. So zeigt die große Selangor Rubber Company einen Gewinn von 119206 £, aus dem insgesamt 7½ sh. per Aktie oder 37½% verteilt werden sollen. Die Produktion des laufenden neuen Jahres wird auf 520000 Pfund geschätzt. Die Sungei Way-Gesellschaft hat einen Gewinn von 16609 £ erzielt, woraus eine Gesamtdividende von 6 sh. oder 30% verteilt wird. Für das laufende Jahr wird die Ernte auf [illegible] Pfund Gummi geschätzt, jedenfalls haben die beiden ersten Monate schon 18661 Pfund trockene Ware geliefert gegen 4685 Pfund im Vorjahre. Die Kapar Rubber Company hat für 1912 bereits eine Interimsdividende von 20% ausgeschüttet, sie will jetzt weitere 45% verteilen, sodaß der Jahresertrag sich auf 65% stellt. Die Ernte des laufenden Jahres wird auf 335000 Pfund geschätzt.

Aus der Kunstseidenindustrie. Die Erwerbung der Kunstseidefabrik des Fürsten Henckel Donnersmarck durch die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld scheint nicht nur für das Unternehmen, sondern auch für die ganze Branche von prinzipiellem Interesse. Die Fabrikation der Kunstseide geschieht im wesentlichen auf Grund dreier Herstellungsprinzipien, des Verfahrens des Comte de Chardonnet (Nitrocellulose, Aether-Alkohol), des Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahrens und des Viskose-Verfahrens. Das Chardonnet-Verfahren war eines der ersten und hat heute seine Hauptvertreter in den Ver. Kunstseidefabriken Akt.-Ges. in Kelsterbach, die aber bekanntlich im Begriff ist, zu einem anderen Verfahren überzugehen, und in der Gesellschaft von Tubize, in der Chardonnet-Fabrik von Besançon, daneben in einer ungarischen und zwei italienischen Unternehmungen. Von diesen Unternehmen hat die Kelsterbacher Gesellschaft bekanntlich ihre früher sehr hohe Rentabilität stark eingebüßt; nur Tubize arbeitet gut, die übrigen auch wenig befriedigend. Ein Nachteil des Chardonnet-Verfahrens ist die Gefährlichkeit der Herstellung (die ungarische Fabrik flog gleich nach der ersten Eröffnung auf), aber es war trotzdem rentabel, als das Kilogramm Kunstseide mit etwa 30 M. verkauft wurde. Heute sind die Preise der Kunstseide im allgemeinen durch Verschärfung des Wettbewerbs und infolge Herabdrückung der Selbstkosten auf etwa 10 bis 12 M. herabgesetzt, und da kann nicht jede Chardonnet-Fabrik rentabel und leistungsfähig bleiben. Aus den Berichten der Ver. Kunstseidefabriken Akt.-Ges. ist bekannt, daß die außerordentliche Preissteigerung von Alkohol und Aether dieser Fabrik das Leben sehr schwer macht; auch einige der ausländischen Fabriken, die mit einem verteuernden Spiritusmonopol zu rechnen haben, so die französischen und die italienischen, leiden in ähnlicher Weise an der Verteuerung ihrer Rohmaterialien. Umgekehrt bietet aber die

Digitized by Google

belgische Fabrik Tubize, die billigen Spiritus zur Verfügung hat, heute noch immer gut rentieren, und sicher besser als diejenigen Unternehmungen, die mit den hohen Einstandspreisen zu rechnen haben und denen auch die schließlich gelungene Wiedergewinnung des Alkohols keinen dauernden Erfolg brachte. Der Verteuerungsunterschied mag immerhin einige Mark pro kg Kunstseide ausmachen. Tubize hat überdies relativ niedrige Löhne und geringe soziale Lasten zu tragen, hat es auch sonst verstanden, u. a. vielleicht auch infolge der Zollverhältnisse, in demjenigen Maße von der Ausdehnung des Verwendungsgebiets für Kunstseide zu profitieren wie Gesellschaften, die nach anderen Verfahren arbeiten. Das wichtigste Verfahren ist das Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren, das ohne Kollodiumwolle arbeitet und für das derzeit die billigsten Verarbeitungspreise erlangt werden. Das Verfahren besitzt auch nicht den Nachteil der Alkohol-Verteuerung und scheint unter Beibehaltung der Hauptvorzüge der Kunstseide: Feinheit, Dehnbarkeit und Glanz in vielfacher Umänderung derart ausgebildet worden zu sein, daß es den Wettbewerb des Auslands voll aushält und z. B. der Umsatz der Ver. Glanzstoffabriken in Elberfeld, die dieses Verfahren in Deutschland anwenden, fast ständig gestiegen und die Beschäftigung heute die angespannteste ist. Das dritte Verfahren ist das vom Fürsten Donnersmarck in Sydowsaue eingeführte Viskose-Verfahren. Der Grundstoff ist hier nicht Baumwolle, sondern Holzstoff. Im Auslande, und zwar in England und Frankreich, sind damit befriedigende Resultate erzielt worden. In Sydowsaue hat man zwei Jahre daran gearbeitet. Erst seit etwa 1909 prosperiert Sydowsaue, wo bisher weniger Gewicht auf die Fabrikation und den Versand, als auf die Durchbildung der Patente gelegt worden sein soll. Der Hauptvorzug der Viskose-Glanzseide wird nun darin gefunden, daß sie sich besonders für die Weberei oder doch gewisse Webereizweige eignet; das Verfahren soll daraus von den Ver. Glanzstoffabriken vorzugsweise für dieses Gebiet bearbeitet werden. Bisher hat man die Kunstseiden im wesentlichen zur Fabrikation der sogenannten Barmer und Plauener Artikel, also von Bändern, Litzen, Kordeln, ferner Spitzen und anderen Besatzartikeln verwendet, und für die bisher in Deutschland vorzugsweise hergestellten Kunstseidearten wird es auch bei diesen Verwendungsgebieten, das seit der Preissenkung und mit Hilfe derselben außerordentlich erweitert worden ist, verbleiben. Man nimmt demnach nicht an, daß das Viskose-Produkt das Chardonnet- und das Kupferprodukt von deren bisherigem Terrain verdrängen wird. Die Verwendungsgebiete wären aus technischen Gründen zu verschieden; es könne sich vielmehr auch in Deutschland nur darum handeln, ähnlich wie es in Frankreich und England schon geschehen ist, der Kunstseide durch intensivere Arbeit nach dem Viskose-Verfahren in ganz anderem Maße wie bisher die Weberei zu erschließen. Daß dieses Nebeneinanderarbeiten möglich ist, wird dokumentiert an dem Beispiel, daß die französische Viskose-Fabrik einerseits und die Société artificielle [illegible] den Elberfelder Kupfer-Glanzstoffkonzern andererseits schon seit zwei Jahren in engster Interessengemeinschaft zueinander stehen. Zu der Kombination beider Verfahren in Deutschland sieht sich Elberfeld aber auch durch die Zollverhältnisse gezwungen; die deutschen Grenzen gewähren der Kunstseide, obwohl sie eine große Industrie geworden ist und ihr Export einen Faktor für die Verbesserung unserer Handelsbilanz bildet, keinen Schutz, während im Ausland entweder Schutzzölle bestehen oder doch eingeführt werden. Tubize ist durch nichts gehindert (nachdem eine frühere Konvention gescheitert ist) gegen Kelsterbach und Elberfeld sein Fabrikat nach Deutschland zu bringen. In Arnheim soll, um die gleiche Konstellation auszunützen, nahe der deutschen Grenze soeben eine neue Fabrik geplant werden. Wenn diese von den deutschen Glanzstoff-Fabriken sehr beklagten Verhältnisse keine Aenderung erfahren, gilt es für unausbleiblich, daß die ausländische Fabrikation, neuerdings auf die Weberei sich stützend, in Deutschland weiter vordringt. Dem glaubt die Glanzstoff-Akt.-Ges. in Elberfeld für sich durch die Erwerbung von Sydowsaue vorbeugen zu können, weil nur eine Erweiterung der Fabrikationsbasis und der Leistungsfähigkeit auf alle Gebiete für die volle Wettbewerbskraft gegenüber dem Ausland und damit die bisherige Rentabilitätsstufe der Kunstseidefabrikation in Deutschland Gewähr leisten könne. Der Kauf geschieht darum anscheinend mit erheblichen Opfern; er hat aber, wie uns an Anlage mit aller Bestimmtheit versichert wird, nichts damit zu tun, daß ab 1912 (bis 1920) eine Reihe der Elberfelder Kupferpatente ablaufen. Nach den demnächst erlöschenden Patenten arbeitet Elberfeld überhaupt nicht mehr, sondern nach neuen Patenten; das Verfahren ist vollständig verändert in der Benutzung. Durch Ankauf der Donnersmarckschen In- und Auslandsrechte und der Kunstseide-Abteilung von Sydowsaue kann die Elberfelder Fabrik sich auch im Auslande in der Webereiseide eine Stellung begründen. Der Kaufpreis wird immerhin einige Millionen ausmachen. Einer Kapitalserhöhung bedarf es zu seiner Deckung aber nicht; noch aus der Kapitalsvermehrung d. J. 1909 liegen die nötigen Mittel bereit im Staatspapierbestand (Konto der Staatspapiere und anderen Effekten Ende 1910 3,2 Mill. M.). Ob die Gesellschaft später einmal für andere Bedürfnisse für Erweiterungsbauten und Erhaltung ihrer Finanzposition an den Kapitalmarkt herantreten muß, läßt sich heute noch nicht sagen. Momentan ist nichts dergleichen geplant. Daß auch andere Fabriken das Bedürfnis einer Fortbildung und Ausdehnung ihrer Fabrikation auf neue Gebiete empfinden, darauf deutete Kelsterbach in seinem letzten Jahresbericht hin; dort wurde gesagt, daß wegen der hohen Spirituspreise die Gesellschaft mit der Einrichtung eines neuen alkoholfreien Fabrikationssystems beschäftigt sei, das sich zu bewähren scheine. Eine weitere Methode probiert die Firma Küttner in Plauen. Gegen beide Firmen, Kelsterbach und Küttner, hat Fürst Donnersmarck Prozesse angestrengt, weil ihre neuen Verfahren angeblich dem Viskose-Verfahren zu nahe kommen. Danach werden künftig Elberfeld und Kelsterbach in einem Patentstreit miteinander stehen. (Frankf. Ztg.)

Der neue deutsch-schwedische Handelsvertrag. Entsprechend der nachbarlichen Lage Deutschlands und Schwedens und der nahen Verwandtschaft der Bevölkerung nach Abstammung, Kultur und Entwickelung sind die wirtschaftlichen Beziehungen zwischen den beiden Ländern von jeher enge und bedeutend gewesen.

In der Einfuhr aus Schweden sind mineralische Rohstoffe, Erzeugnisse der Land- und Forstwirtschaft, Tiere und tierische Erzeugnisse, unedle Metalle und Waren daraus, Waren aus Steinen, Papier, Pappe und Waren daraus und Holzwaren von Bedeutung.

In der Ausfuhr nach Schweden sind hauptsächlich Erzeugnisse der Land- und Forstwirtschaft, Spinnstoffe und Waren daraus, ferner unedle Metalle und Waren daraus, besonders Eisen, außerdem Maschinen, elektrotechnische Erzeugnisse, Fahrzeuge, chemische Erzeugnisse, Leder, Lederwaren, Kürschnerwaren, mineralische und fossile Rohstoffe, Papier, Pappe und Waren daraus, Tonwerkzeuge und Kinderspielzeug bemerkenswert.

Der Spezialhandel Deutschlands mit Schweden gestaltete sich in den letzten Jahren in Millionen Mark wie folgt:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1910	163,8	190,5	1905	118,[illegible]	153,9
1909	141,[illegible]	156,2	1904	99,[illegible]	146,8
1908	145,1	171,1	1903	89,7	130,[illegible]
1907	[illegible]	186,6	1902	79,9	117,[illegible]
1906	[illegible]	176,4	1901	83,[illegible]	110,3

Nach der schwedischen Handelsstatistik ist die Einfuhr aus Deutschland 1907 bis 1909 um 53,9, 35,9 und 55,5 Millionen Mark größer als nach der deutschen Statistik die Ausfuhr Deutschlands nach Schweden im Gesamthandel. Dieser Unterschied beruht einmal auf der Verschiedenartigkeit der Wertermittelung und den durch Fracht, Versicherung usw. erhöhten Kosten und sodann darauf, daß Schweden auch solche über den Freihafen Hamburg bezogenen Waren unter Deutschland anschreibt, die in der deutschen Statistik nicht enthalten sind. Dagegen ist die Ausfuhr Schwedens nach Deutschland nach der schwedischen Statistik geringer als die Einfuhr Schwedens in das deutsche Wirtschaftsgebiet nach der deutschen Statistik. Dies ist auf die Verschiedenartigkeit der Wertermittelung und den Unterschied der Kosten für Fracht, Versicherung usw. und darauf zurückzuführen, daß größere Mengen Erze und halbfertige Waren der Eisenindustrie, die in den deutschen Handel kommen und in der deutschen Statistik als Einfuhr aus Schweden erscheinen, in der schwedischen Statistik für Rechnung Norwegens, der Niederlande und Belgiens angeschrieben werden, obwohl diese Länder nur als Durchfuhrländer in Frage kommen.

Nach der letzten zugänglichen schwedischen Handelsstatistik nimmt Deutschland 1909 in dem Außenhandel Schwedens in der Einfuhr die erste, in der Ausfuhr die zweite Stelle ein. In der Ausfuhr steht Großbritannien an erster, in der Einfuhr dagegen an zweiter Stelle. Im Gesamteigenhandel überflügelte Deutschland erst im Jahre 1905 Großbritannien, das sonst an der Spitze stand.

Die Handelsbeziehungen des Deutschen Reiches zu Schweden sind durch den am 2[illegible] Juni 1906 in Kraft getretenen Handels- und Schiffahrtsvertrag zwischen dem Deutschen Reich und Schweden vom 8. Mai 1906 geregelt. Nach Artikel 10 dieses Vertrages werden die wechselseitigen Handelswaren als solche eines meistbegünstigten Landes behandelt.

Nach Artikel 28 dieses Vertrages sollte derselbe nur bis zum 31. Dezember 1910 wirksam bleiben. Ueber diesen Zeitpunkt hinaus sollte der Vertrag mangels einer entsprechenden Vereinbarung auch dann nicht fortdauern, wenn keiner der vertragschließenden Teile die Kündigung ausspricht. Vom 1. Januar 1911 an würde daher das handelspolitische Verhältnis zwischen dem Deutschen Reiche und Schweden der vertraglichen Regelung entbehrt haben, wenn bis dahin eine neue Abmachung nicht erfolgt wäre.

Da der Entwurf des neuen schwedischen Zolltarifes, welchen Schweden der künftigen Regelung seiner Handelsbeziehungen zum Auslande zugrunde legen wollte, dem schwedischen Reichstage erst in den ersten Monaten des vorigen Jahres zugegangen war, fehlte es an der nötigen Zeit, um noch vor dem 1. Januar 1911 die Verhandlungen über einen neuen deutsch-schwedischen Handelsvertrag zu beendigen und die Beschlußfassung der beteiligten gesetzgebenden Körperschaften herbeizuführen, zumal der schwedische Reichstag nur vom 15. Januar bis zum 15. Mai eines jeden Jahres tagt.

Um daher den Eintritt eines vertragslosen Zustandes zu verhindern und die für die Vertragsverhandlungen erforderliche Zeit zu gewinnen, wurde durch einen Notenwechsel vom 14. Dezember v. Js. zwischen den beteiligten Regierungen vereinbart, daß der geltende deutsch-schwedische Handelsvertrag vom 8. Mai 1906 bis zum 1. Dezember 1911 in Kraft bleiben sollte. Diese Vereinbarung über die Verlängerung des deutsch-schwedischen Handelsvertrages bis zum 1. Dezember 1911 hat dann auch die Genehmigung der beiderseitigen Parlamente erhalten.

Nachdem sodann der neue schwedische Zolltarif vom 1. Juli 1910, der zum Teil nicht unerhebliche Zollerhöhungen mit sich brachte, von den in Frage kommenden Körperschaften in Schweden

Google

angenommen worden war, fanden in den letzten Monaten des vorigen Jahres die ersten Besprechungen der beiderseitigen Regierungskommissare zwecks Abschlusses eines neuen deutsch-schwedischen Handelsvertrages in Stockholm statt. Diese Verhandlungen wurden dann in den Monaten Februar bis April in Berlin fortgesetzt. Hier wurde dann Ende April auch der jetzt vorliegende Handelsvertrag — vorbehaltlich einiger weniger auf diplomatischem Wege noch zu regelnden Punkte — abgeschlossen. Die endgültige Unterzeichnung fand nach Beilegung der noch strittigen Fragen am 2. Mai in Berlin statt.

Hierbei soll darauf hingewiesen werden, daß kein Handelsvertrag bisher so umfassend und so weitgehend vorbereitet worden ist, als der neue deutsch-schwedische Handelsvertrag. Gleich nach der Veröffentlichung des neuen schwedischen Zolltarifs sind die in Frage kommenden Sachbearbeiter mit den weitesten Kreisen der Interessenten persönlich und schriftlich in Verbindung getreten, um sich über die Wünsche und Forderungen der deutschen Exportindustrie zu einem neuen Handelsvertrage mit Schweden zu orientieren. Der Wirtschaftliche Ausschuß ist in wiederholten Malen — auch schon vor Anfang der Verhandlungen mit Schweden — vom Reichsamt des Innern einberufen worden, um sich über den neuen schwedischen Zolltarif und die Bedingungen eines mit Schweden neu abzuschließenden Handelsvertrages zu äußern. Abgesehen von den 48 Mitgliedern des Wirtschaftlichen Ausschusses wurden zu den Sitzungen des Wirtschaftlichen Ausschusses noch zahlreiche Sachverständige der verschiedensten Industriezweige hinzugezogen.

Der Herr Staatssekretär des Innern hat also seine seinerzeit im Reichstag gegebene Zusage, den Wirtschaftlichen Ausschuß mit dem neuen schwedischen Zolltarif und dem neuen deutsch-schwedischen Handelsvertrage so rechtzeitig und so ausgiebig zu befassen, daß Beschwerden wie bei früheren Handelsverträgen nicht wieder laut werden können, in jeder Beziehung eingelöst.

In dem neuen Vertrage sind ganz bedeutende Vorteile für die deutsche Industrie erzielt worden. Daß es nicht möglich war, durch Festlegung von vertragsmäßigen Zollsätzen den Stand der heute in Schweden in Kraft befindlichen Zollsätze überall wieder zu erreichen, lag von vornherein auf der Hand. Es konnte sich für die deutsche Regierung nur darum handeln, für die deutsche Exportindustrie möglichst viele und möglichst weitgehende Zollherabsetzungen und sonstige Erleichterungen durch einen neuen Handelsvertrag herbeizuführen und bei dieser Gelegenheit das deutsche Schutzzollprinzip möglichst wenig zu durchbrechen.

Man wird bei Beurteilung der beiderseitigen Zugeständnisse sich im allgemeinen gegenwärtig halten müssen, daß, so groß auch immer auf unserer Seite bei dem einen oder anderen Punkte die Bedeutung des Schutzinteresses unserer heimischen Industrie anzuschlagen war, dessen einseitiger Berücksichtigung doch von schwedischer Seite das von seinem Standpunkt aus nicht minder große Interesse seiner Industrie an Erhaltung ihres bisherigen Absatzes entgegengestellt werden durfte, und daß am letzten Ende immer nur das Interesse der Allgemeinheit an der Sicherung ersprießlicher handelspolitischer Beziehungen auf der Grundlage eines für die beiden Länder befriedigenden Tarifvertrages entscheidend sein kann.

Aus diesem Gesichtspunkte heraus war es auch für die deutsche Regierung ein Ding der Unmöglichkeit, die Schweden im laufenden Handelsvertrage zugestandene Zollfreiheit auf Pflastersteine in dem neu abzuschließenden Handelsvertrage aufrechtzuerhalten. Bekanntlich war die Pflastersteinfrage einer der wenigen Punkte, der erst auf diplomatischem Wege seine Erledigung finden konnte. Hätte Deutschland unbedingt darauf bestanden, in Zukunft für Pflastersteine einen Zoll zu erheben, so wäre der Handelsvertrag mit Schweden ohne weiteres gescheitert. Ohne die Zollfreiheit für Pflastersteine wird es mit Schweden nie einen für unsere Exportindustrie auch nur einigermaßen annehmbaren Handelsvertrag geben. Bei der Beurteilung der jetzt Schweden von Deutschland zugestandenen Zollermäßigungen ist zu berücksichtigen, daß, wenn wir einerseits von unserem Mitkontrahenten bei großen, wirtschaftlich für uns wichtigen und entscheidenden Tariflagen die Uebernahme gewisser von ihrem Standpunkt aus jedenfalls schwerwiegender Zollermäßigungen fordern mußten, wir auf der anderen Seite billigerweise einen Ausgleich durch einzelne weitergehende Zugeständnisse für gewisse Sondererzeugnisse ihres Landes nicht wohl versagen können.

Da die Regelung der Handelsbeziehungen Deutschlands zu Schweden durch den heute in Kraft befindlichen Handelsvertrag auf beiden Seiten erhebliche Vorteile mit sich gebracht hat und außerdem die neuen Vertragssätze in Schweden im Hinblick auf den autonomen Zolltarif unserem Exporthandel nach diesem Lande sehr zu statten kommen werden, so konnte die deutsche Regierung im Interesse der Allgemeinheit keine andere Entscheidung treffen, als einen neuen Handelsvertrag mit Schweden unter erneuerter Gewährung der Zollfreiheit für Pflastersteine abzuschließen, für die im übrigen auch weite Kreise des heimischen Erwerbslebens eingetreten sind.

Der neue deutsch-schwedische Handelsvertrag sieht für die für uns in Frage kommenden Tarifnummern die folgenden Abmachungen vor:

Tarif Nummer	Bezeichnung der Warengattung	Maßstab	Autonomer Zollsatz	Vertragsmäßiger Zollsatz
			Kronen	
	Schleif-, Wetz- oder Poliersteine, auch in der Form von Platten oder Scheiben, desgleichen solche in Verbindung mit Holz und an Metallen oder anderen dienenden Stoffen:			
18	ganz oder teilweise aus Schmirgel, Korund, Alundum, Karborund oder ähnlichen harten Schleifmitteln	1 kg	0,25	—
19	anderer Art	"	[illegible]	—
[illegible]	Künstliche Mühl-, Schleifsteine und Kollergangsteine	100 kg	2	—
[illegible]	Asphalt, künstlicher	—	frei	
	Gemenge aus natürlichem Asphalt und Mineralöl			frei
201	Künstliches Leder (ganz oder teilweise aus Lederabfällen)	1 kg	0,35	—
	Zellhorn, Zelluloid, Galalith, Ambroin, Ebonit und andere ähnliche formbare künstliche Stoffe, nicht besonders genannt:			
292	unbearbeitet, auch Platten, Stangen, Röhren und Tastenscheiben, sowie Messergriffe und unfertige Messergriffe		frei	—
	Andere Waren, nicht besonders genannt, auch in Verbindung mit Geweben, unedlen Metallen oder dergleichen:			
293	aus Zellhorn oder Zelluloid	1 kg	1,80	0,80
294	anderer Art	"	1,20	—
	Zu Nummer 293 und 294: Für Schachteln, Papier und ähnliche Hüllen wird kein Gewichtsabzug gewährt, auch nicht für Karten.			
296	Kunstlederpappe	"	0,06	—
	Gespinstware, wasserdicht, belegt oder imprägniert mit anderer Masse als Kautschuk, Gewebe, zusammengeklebt mit anderen Stoffen als Kautschuk; Gewebe und andere Gespinstwaren, wasserdichte, belegt oder imprägniert mit anderer Masse als Kautschuk, darunter einbegriffen Wachstuch, sowie geölte oder lackierte Gewebe:			
[illegible]	Fußbodenbelag, Linoleumbelag darunter einbegriffen	"	0,35	0,25
[illegible]	anderer Art	"	0,60	0,60
	Für Hüllen aus Papier oder Gewebe um das einzelne Stück wird kein Gewichtsabzug gewährt, auch nicht für Einlagen.			
891	Künstlicher, erneuerter Kautschuk	"	[illegible]	—
1142	Albumin oder Kasein	"	frei	—
1143	Kasein, flüssig oder in der Form von Pulver oder Tabletten	"	0,12	—

Von den sonstigen in dem neuen deutsch-schwedischen Handelsvertrage vertraglich festgelegten Abmachungen sind noch die folgenden von besonderem Interesse:

Kaufleute, Fabrikanten und andere Gewerbetreibende, welche sich durch den Besitz einer von den zuständigen Behörden des Heimatlandes ausgefertigten Gewerbe-Legitimationskarte darüber ausweisen, daß sie in dem Staate, wo sie ihren Wohnsitz haben, die gesetzlichen Steuern und Abgaben entrichten, sollen befugt sein, persönlich oder durch in ihren Diensten stehende Reisende im Gebiete des anderen vertragschließenden Teiles, soweit es den Angehörigen des eigenen Landes gestattet ist, bei Kaufleuten oder in offenen Verkaufsstellen oder bei solchen Personen, welche die Waren produzieren, Warenankäufe zu machen oder bei Kaufleuten in deren Geschäftsräumen oder bei solchen Personen, in deren Gewerbebetriebe Waren der angebotenen Art Verwendung finden, Bestellungen aufzusuchen. Die mit einer Gewerbe-Legitimationskarte versehenen deutschen Gewerbetreibenden (Handlungsreisenden) dürfen für die bezeichnete Tätigkeit in Schweden keiner höheren Abgabe unterworfen werden, als die Handlungsreisenden im Ausland ansässiger schwedischer Geschäftshäuser oder die Handlungsreisenden des meistbegünstigten Landes.

Die mit einer solchen Legitimationskarte versehenen schwedischen Gewerbetreibenden (Handlungsreisenden) dürfen in Deutschland mit gleich hohen Abgaben belegt werden, wie sie in Schweden von deutschen Handlungsreisenden zur Hebung gelangen.

Die Inhaber von Gewerbe-Legitimationskarten dürfen wohl Warenmuster, aber keine Waren mit sich führen. Die vertragschließenden Teile werden sich gegenseitig Mitteilung darüber machen, welche Behörden zur Erteilung von Gewerbe-Legitimations-

Digitized by Google

karten befugt sein sollen, und welche Vorschriften von den Inhabern dieser Karten bei Ausübung ihrer Tätigkeit als Handlungsreisende zu beachten sind. Für zollpflichtige Gegenstände, welche als Muster von den vorbezeichneten Handlungsreisenden eingebracht werden, wird beiderseits Befreiung von Eingangs- und Ausgangsabgaben unter der Voraussetzung zugestanden, daß diese Gegenstände binnen einer Frist von sechs Monaten wieder ausgeführt werden und die Identität der ein- und wieder ausgeführten Gegenstände außer Zweifel ist, wobei es gleichgültig sein soll, über welches Zollamt die Gegenstände ausgeführt werden.

Die Wiederausfuhr der Muster muß in beiden Ländern bei der Einfuhr durch Niederlegung des Betrages der bezüglichen Zollgebühren oder durch Sicherstellung gewährleistet werden. Die Erkennungszeichen (Stempel, Siegel, Blei u. dgl.), die zur Wahrung der Identität der Muster amtlich angelegt worden sind, sollen gegenseitig anerkannt werden, und zwar in dem Sinne, daß die von der Zollbehörde des Ausfuhrlandes angelegten Zeichen auch in dem anderen Lande zum Beweise der Identität dienen. Die beiderseitigen Zollämter dürfen jedoch weitere Erkennungszeichen anlegen, falls dies im einzelnen Falle notwendig erscheint.

Die Abgabe, die in Schweden von deutschen Handlungsreisenden für die vorstehend bezeichnete Tätigkeit erhoben wird, soll den Betrag von 100 Kronen für einen Zeitraum von 30 Tagen und, wenn die Tätigkeit über die ersten 30 Tage ohne Unterbrechung fortgesetzt wird, den Betrag von 50 Kronen für jeden sich unmittelbar anschließenden Zeitraum von 30 Tagen nicht übersteigen. Die deutschen Handlungsreisenden in Schweden sind verpflichtet, das Patent, das ihnen gegen Entrichtung der Abgabe ausgefertigt wird, am Orte ihrer ersten Tätigkeit im Lande der zuständigen Polizeibehörde zur Vidierung vorzulegen; im übrigen genügt es, daß sie das Patent zur Kontrolle mit sich führen, ohne daß an den anderen von ihnen besuchten Orten eine abermalige Vidierung erforderlich ist.

Unter den gleichen Bedingungen wie für Muster, die von Handlungsreisenden eingebracht werden, wird die Befreiung von Eingangs- und Ausgangsabgaben auch für diejenigen an sich zollpflichtigen Waren zugestanden, welche sonst als Muster aus Deutschland nach Schweden oder aus Schweden nach Deutschland eingebracht werden.

Wenn zwischen den vertragschließenden Teilen über die Auslegung oder Anwendung der Tarife des gegenwärtigen Vertrages oder über die Anwendung der Meistbegünstigungsklausel hinsichtlich der tatsächlichen Handhabung der sonstigen in Kraft befindlichen Vertragstarife eine Meinungsverschiedenheit entsteht, so soll dieser Streit auf Verlangen des einen oder des anderen Teiles durch Schiedsspruch erledigt werden.

Das Schiedsgericht wird für jeden Fall derart gebildet, daß jeder Teil aus den Angehörigen seines Landes eine geeignete Persönlichkeit zum Schiedsrichter bestellt, und daß die beiden Teile einen Angehörigen eines befreundeten dritten Staates zum Obmann wählen.

Die beiden Teile behalten sich vor, die Person, die im gegebenen Falle das Amt des Obmannes zu versehen haben würde, im voraus für einen gewissen Zeitraum zu bestimmen. Beide Regierungen sind bereit, Vorkehrungen aufrecht zu erhalten, durch die es den Warenausführern ermöglicht bleibt, auf amtlichem Wege über die Zollbehandlung von Waren bei deren Einfuhr nach dem betreffenden Lande verbindliche Auskunft zu erlangen.

Die Generalzolldirektion zu Stockholm erteilt schon jetzt Auskunft über die Anwendung des geltenden Zolltarifs und der Taraordnung. Diese Auskünfte sind für die Verwaltung verbindlich. Die Auskünfte sind schriftlich nachzusuchen unter Angabe der Beschaffenheit der Ware, der beabsichtigten Verwendung und der Zollstelle, bei der die Ware nach der Einfuhr zur Zollabfertigung angemeldet werden soll. In der Anfrage ist ferner anzugeben, was dem Fragesteller über die Zollbehandlung der Ware, sofern diese bereits früher eingeführt worden ist, bekannt ist. Gleichzeitig mit der Frage ist der Generalzolldirektion, sofern sich die Anfrage auf eine bestimmte Ware bezieht, eine Warenprobe in solcher Menge einzureichen, daß der Rest der Probe nach der etwa erforderlichen Untersuchung geteilt werden kann. Ein Teil ist vom Fragesteller, ein weiterer von der Generalzolldirektion und je einer von den Zollstellen in Verwahrung zu nehmen, bei denen die Zollabfertigung stattfinden soll.

Kann eine Probe der Ware nicht vorgelegt werden, so ist an ihrer Stelle eine eingehende Beschreibung oder eine genaue Zeichnung in entsprechender Anzahl von Stücken beizufügen. Die Generalzolldirektion hat in diesem Falle — wie auch dann, wenn weder Proben noch Beschreibungen oder Zeichnungen vorgelegt werden können — zu entscheiden, ob auf Grund des beigebrachten Materials die Auskunft erteilt werden kann.

Die durch Einholung eines Gutachtens Sachverständiger entstehenden Kosten sind von dem Fragesteller zu tragen. Letzterer ist ferner verpflichtet, für die entstehenden Kosten auf Anfordern eine angemessene Sicherheit zu stellen oder einen genügenden Vorschuß zu zahlen. Solange dies nicht geschehen ist, braucht die Auskunft nicht erteilt zu werden. Gegen die Zollauskünfte kann Berufung nicht eingelegt werden. Unbeschadet der Zollauskünfte kann jedoch gegen die Zollbehandlung eingehender Waren nach den dafür bestehenden Vorschriften Berufung eingelegt werden.

Die Erteilung amtlicher Auskunft über die Zolltarifierung von Waren, deren Einfuhr nach dem deutschen Zollgebiet beabsichtigt wird, sowie über die dabei in Betracht kommenden Tarabestimmungen und Tarasätze ist den Direktivbehörden übertragen. Zur Erteilung der Auskunft ist diejenige Direktivbehörde zuständig, in deren Bezirk die Zollabfertigung der Ware stattfinden soll.

Zu erhoffen ist, daß den lebhaften Klagen unserer Exporteure über die neuere Handhabung der schwedischen Importvermerkordnung bei der bevorstehenden Revision der diesbezüglichen Bestimmungen in größerem Umfange Rechnung getragen werden wird. Eine zur Ausführung des Verbotes der Einfuhr von Waren mit falschen Fabrik- oder Handelsmarken sowie mit unrichtiger Ursprungsbezeichnung in Schweden erlassene Verordnung lautet: Wenn an einer Ware, welche zum Umsatz oder Verkauf hier in das Reich eingeführt wird, der Name eines Ortes, eines Bezirkes, einer industriellen Anlage oder eines Gewerbetreibenden in Schweden, oder auch eine andere Bezeichnung angebracht ist, welche der Ware den Anschein gibt, als ob sie in Schweden hergestellt worden wäre, so ist solche bei der Einfuhr mit Beschlag zu belegen und einzuziehen. Diese Vorschrift findet keine Anwendung, wenn außer der schwedischen Ursprungsbezeichnung noch auf deutliche und leicht in die Augen fallende Weise die ausländische Herkunft der Ware sich angegeben findet, oder wenn sonst offenbar die Absicht der Irreführung durch unrichtige Ursprungsbezeichnung nicht vorliegt.

Diese Vorschrift ist von Anfang an [1888] in der Weise ausgelegt worden, daß nur in den Fällen eine auf den ausländischen Ursprung hinweisende Angabe verlangt wurde, in denen die Etiketten oder dgl. mit der Firma eines in Schweden ansässigen Geschäftsmannes versehen waren. In den letzten Jahren sind nun aber die schwedischen Zollbehörden dazu übergegangen, auch andere Etikettenmittel mit Beschlag zu belegen, z. B. solche, die nur mit irgend einem Ortsnamen Schwedens, mit einer in Schweden bekannten Abbildung oder mit sonstigen Bezeichnungen in schwedischer Sprache versehen waren.

Da die schwedischen Zollbeamten nach der schwedischen Zollordnung einen Anteil an dem Erlös der beschlagnahmten Waren für sich zu beanspruchen haben, und infolgedessen die möglichst strenge Auslegung der gesetzlichen Bestimmungen im persönlichen Interesse der Beamten liegt, wird die anderweite Regelung dieser Frage mit Freuden zu begrüßen sein.

Ist der Zollsatz in bestimmten Prozenten vom Warenwerte festgesetzt, so ist dieser für eingehende unbeschädigte Waren dem Marktpreis der Waren gleich zu nehmen, wie sich dieser zur Zeit des Einkaufes der Waren am Einkaufsplatze, oder für eingehende nicht gekaufte Waren, wie sich der Preis zur Zeit der Verschiffung der Waren am Absendeplatze stellte, in jedem Falle unter Zurechnung des Wertes der Umschließung nebst Versicherung, Fracht und anderen darauf angewendeten Kosten bis zur Ankunft der Ware, sofern sie zu Schiff verfrachtet worden ist, in dem Hafen, wohin sie bestimmt ist, oder wo sie zwecks Weiterbeförderung an den Bestimmungsort aus dem Fahrzeug gebracht wird, und sofern die Ware anderweit verfrachtet worden ist, bis zum ersten schwedischen Zollplatz. Bei Waren, die bemerkenswerten Schaden gelitten haben, ist nur der geringere Wert anzurechnen, der für die Ware gelegentlich der Verzollung am Verzollungsplatze ermittelt wird.

Bei der Behandlung arsenikhaltiger Waren in Schweden werden während der Dauer des Vertrages die folgenden bisher angewendeten Grundsätze auch ferner beobachtet werden.

Das Verbot des Vertriebes arsenikhaltiger Waren soll auf solche Waren beschränkt werden, deren Gehalt an Arsenik eine ziffernmäßig festzusetzende Höchstmenge übersteigt. Für die Bestimmung dieser Grenze wird allein der Schutz der menschlichen Gesundheit maßgebend sein. Das bloße Vorhandensein einer Arsenikspur [illegible] soll das Verbot nicht begründen.

Die Prüfung auf den Arsengehalt soll nur durch einen besonders qualifizierten Sachverständigen erfolgen. Ist der Warenbesitzer mit dem Gutachten nicht einverstanden, so soll er das Recht haben, das Gutachten eines anderen derartigen Sachverständigen einzuholen. Weichen die beiden Gutachten voneinander ab, so wird das Gutachten eines fachwissenschaftlichen Institutes eingeholt werden, das endgültig ist.

Wenn Waren, die nach dem Ergebnis gehöriger Untersuchung Arsenik oder einen anderen Giftstoff in solcher Menge enthalten, daß die Ware nach der in Schweden geltenden Giftordnung nicht zum Verkauf gehalten werden darf, von dem Wareneinführer wieder ausgeführt werden, sollen beim Vorhandensein der etwa vorgeschriebenen besonderen Voraussetzungen die vorschriftsmäßig zur Last geschriebenen oder bezahlten Zölle zurückerstattet werden.

Die gewissen Nummern des Tarifes angefügte Bestimmung, wonach für Schachteln, Papier und ähnliche Hüllen kein Gewichtsabzug gewährt wird, sind nicht auf äußere Umschließungen anzuwenden, die offenbar nur den Zweck haben, die Ware während der Beförderung zu schützen.

Der Vertrag soll am 1. Dezember 1911 in Kraft treten und bis zum 31. Dezember 1917 wirksam bleiben.

Im Falle keiner der vertragschließenden Teile zwölf Monate vor Eintritt dieses Termins den Vertrag gekündigt hat, soll dieser bis zum Ablauf eines Jahres von dem Tage ab gelten, an welchem der eine oder der andere Teil ihn kündigt. Jedoch wird der Vertrag auch ohne vorgängige Kündigung am 1. Januar 1921 außer Kraft treten.

J. B.

Digitized by Google

Technische Notizen.

Metallgarn Bayko. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Metallgespinsten wird das von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. auf den Markt gebrachte Metallgarn Bayko nicht durch Umspinnen eines Kernfadens mit sog. „Lahn" hergestellt, sondern dadurch, daß ein Kernfaden beliebiger Herkunft nach einem besonderen chemischen Verfahren gänzlich mit einer metallisch glänzenden Schicht überzogen wird, die sich mit dem Kernfaden fest verbindet. Hierdurch ist es gleichzeitig bedingt, daß die metallglänzenden Teilchen in eine Schicht eingebettet sind, die sie vor der Einwirkung der Luft oder schädlicher Gase schützt und so ihren Glanz auf lange Zeit gewährleistet. Das Baykogarn wird außer in den Originaltönen Gold, Silber, Kupfer, Altgold usw. in allen Farbtönen hergestellt; alle diese Töne zeichnen sich durch [illegible] Metallglanz aus. Bayko eignet sich indessen nicht nur zur Herstellung von Gold- und Silberartikeln von vornehm wirkendem, mildem Glanz, sondern es können durch Verwendung von farbigem Bayko auch ganz entzückende Effekte erzielt werden, die gewissermaßen Seiden- und Metallglanz verbinden. Sehr vorteilhaft wird Bayko auch mit Kunstseide zusammen verarbeitet. Durch heißes oder warmes Kalandern kann man dem Metallgarn auch Hochglanz verleihen. Hervorzuheben ist die Witterungsbeständigkeit der Bayko-Garne; nach den bisherigen Versuchen ist dasselbe in seinen Metalltönen als echt zu bezeichnen, d. h. es oxydiert nicht (wird nicht schwarz).

Verfahren zum Ueberziehen von Korken mit einer widerstandsfähigen, neutralen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß man die fertigen Korke mit einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak überzieht, das Kupferoxyd in einem Säurebad ausfällt und den Ueberzug in einem Schwefelsäurebad geeigneter Konzentration pergamentiert. Die Schichten sollen zum Beispiel das Dazwischenlegen von Pergamentpapierblättchen ersparen. Der nach dem vorliegenden Verfahren erzielte Pergamentzelluloseüberzug hat gegenüber Korken, welche zum Beispiel mit Paraffin getränkt sind, den Vorteil, daß er gegen mechanische Einflüsse wie Reiben und Kratzen widerstandsfähiger ist und vor allem Biegen aushält, daß man die Korke vor dem Gebrauch in heißem Wasser quellen lassen kann, was bei einem Paraffinüberzug ausgeschlossen ist. (D. R. P. Nr. 227 916, Kl. 39 d. Vom 9. Februar 1910 ab.) (L. Plad, Berlin.)

Straßenpflaster aus Leder. In Handsworth (Birmingham) hat man vor etwa zehn Jahren eine Straße angelegt, zu deren Pflaster man Leder verwandte; jetzt zeigt dieses Pflaster, wie die amtliche Untersuchung festgestellt hat, noch gar keine Spuren der Abnutzung. Der zu dem Pflaster bestimmte Lederabfall wurde auf maschinellem Wege so klein geschnitten, daß er eine zottige formlose Masse ergab, und diese wurde mit Asphalt und Teer behandelt. Die Untersuchung hat gezeigt, daß durch die Verbindung des Leders mit diesen Substanzen sich ein ausgezeichnetes Pflastermaterial ergibt. Es erzeugt wenig oder gar keinen Staub, es ist elastisch, so daß auch schwere Wagenräder keine Furchen darauf hinterlassen; die Pferde treten leicht darauf auf, und die Wagen, die es befahren, verursachen keinen Lärm.

Unter dem Namen **Protal** wird von Dr. [illegible] ein neues Kautschuk-Ersatzmittel in den Handel gebracht, das aus dem Albumin südamerikanischer Pflanzen durch Mischung mit Albumin von Tieren gewonnen wird. Anfangs ist es weich, bald wird es jedoch steinhart. Mischt man Protal mit Schellack oder [illegible], so wird es weicher und bildsam. Erwärmung hat nur Weichwerden zur Folge; brennbar ist der Stoff nicht. Er kann wie Holz gefärbt, poliert, gesägt, geschnitten werden und eignet sich für alle Fälle, wo die [illegible] Gegenstände gegen dauernde Einwirkung von Wasser geschützt sind, weil letzteres allmählich lösend wirkt.

Klebstoff für Vulkanfiber. Zum Aufeinanderkitten von harten Vulkanfiberplatten sind die sog. Linoleumzemente am besten geeignet. Zur Herstellung eines solchen werden z. B. 65 Teile Harz (Kolophonium) mit 10 Teilen Leinölfirnis zusammengeschmolzen und nach Entfernung vom Feuer mit 25 Teilen Terpentinöl oder Schwerbenzin verdünnt. Andere Zusammensetzungen bestehen aus [illegible] Teilen Harz, 10 Teilen Rizinusöl oder Leinölsäure und 20 Teilen Spiritus, oder aus 40 Teilen Harz, 40 Teilen venetianischem Terpentin und 4 Teilen Leinölfirnis. — Ein dem Einfluß von Feuchtigkeit besonders guten Widerstand leistender Kitt wird durch Auflösen von 16 Teilen Kautschuk in 60 Teilen Solaröl oder Petroleum hergestellt. Dieser Kautschuklösung rührt man dann allmählich 30 Teile geschmolzenen Asphalt zu, oder aber man schmilzt 60 Teile Asphalt mit 16 Teilen Steinkohlenteer zusammen und verdünnt mit 25 Teilen Benzol. Diese Kitte sind in dickflüssigem Zustand zwischen die aufeinander zu kittenden Platten aufzustreichen, worauf man die unter starkem Druck aufeinander preßt. Auch das nach dem D. R.-P. 165 046 hergestellte Klebemittel ist für vorliegenden Zweck geeignet.

(Z. Dampfkessel u. Masch.-Betr.)

Wasserdichtmachen von Papier, Leinwand usw. Der Faserstoff wird auf beiden Seiten mit einer Lösung von 1 Teil Gelatine in 4 Teilen Wasser und 1 Teil Glyzerin bestrichen und nach dem Gerinnen der Gelatine in eine Mischung von 750 ccm Formalin in 5 Liter Wasser getaucht. Nach dem Trocknen hat der Formaldehyd die Gelatine derart verändert, daß selbst Wasserdampf ohne Einfluß ist.

(„Apoth.-Ztg." d. Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver.)

Die Herstellung von Lackmaterialien für die Fabrikation von weißem Wachstuch. Bei der Herstellung von weißem Wachstuch, das möglichst lange Zeit seinen weißen Ton bewahren soll, ist es notwendig, daß alle Firnis- und Lackmaterialien eine sehr helle Färbung besitzen, andernfalls wäre es nicht möglich, von Anfang an ein reines Weiß zu erzielen. Je heller die Lacke und Firnisse sind, um so weißer wird das Wachstuch ausfallen und um so weiter wird der unvermeidliche Eintritt des Nachgilbens hinausgeschoben. Außerdem muß natürlich auch die Zusammensetzung der Lackmaterialien entsprechend sein; Stoffe, von denen das Gilben abhängt, sollen entfernt und Produkte, die das Gilben beschleunigen, sollen nicht angewandt werden. Das Gilben wird durch freie Oelsäuren in den Firnissen, resp. durch im Firnis enthaltene Blei-, Mangan- und Kobalt-Oleate verursacht; die angewandten Oele müssen also neutral sein und Oleate dürfen nicht angewandt werden. Größere Mengen Mangan wirken überhaupt schon stark färbend. Die Oxydationsprodukte des Leinöles sind immer bräunlich gefärbt; je heller das Oel von Anfang an war, um so weniger wird also diese Bräunung bemerkt. Zu starke Sauerstoffüberträger, die dann auch oxydierend wirken, wenn die Anstriche trocken sind, sind verwerflich. Die Reinigung der Oele ist eine Hauptaufgabe; sie darf jedoch nicht nach der bekannten Methode mittels Schwefelsäure ausgeführt werden, da Schwefelsäure sich nie so gut entfernen läßt, daß ein Bräunen beim Kochen nicht eintritt. Die einzig richtige Bleichmethode ist die Lichtbleiche, nach der dann die Neutralisation zu erfolgen hat; dieselbe bezweckt die Entfernung der freien Oelsäuren und des etwa noch vorhandenen Pflanzenschleims. Die Neutralisation erfolgt mit Kalkwasser oder Natriumbikarbonat; auf 100 kg Oel rechnet man etwa 10 Liter Kalkwasser oder 500 g Natriumbikarbonat. Man mischt mit dem Kalkwasser innig und läßt dann bis zur Klärung stehen. Beim Neutralisieren mit Natriumbikarbonat mischt man das Oel innig mit demselben und läßt absetzen. Die geklärten Oele dürfen kein Alkali enthalten; sie müssen neutral sein; diese entsäuerten und gebleichten Oele gilben weniger als die nur gebleichten. Als Farbe wird für weißes Wachstuch Lithopone gebraucht; dadurch versteht es sich von selbst, daß Blei als Trockenstoff nicht angewandt werden darf. Durch entstehendes Bleisulfid würden die Farben von Anfang an grau sein. Zum Grundieren der Wachstuchleinwand verwendet man den sogen. Kochlack; derselbe soll die Stoffporen möglichst schnell und gut abdichten, damit die folgenden Grundanstriche nicht einschlagen können. In großen Wachstuchbetrieben wird der jeweilige Kochlackanstrich gekalandert; die Stoffporen werden dadurch zusammengepreßt und vom Kochlack verklebt.

Kochlack.

1. Firnis. 1000 kg gebleichtes und neutralisiertes Leinöl werden auf 300° C erhitzt und dieser Temperatur während zwei Stunden belassen. Es entsteht ein dünnflüssiges Standöl. Man läßt nun auf 160° C erkalten und löst 1,6 kg gefälltes harzsaures Mangan in dem Oele auf. Der Firnis ist wasserhell und trocknet in kurzer Zeit.

2. Kochlack. 38 kg Firnis Nr. 1, 44 kg Wasser, 4 kg Soda, 4 kg Kartoffelmehl, 15 kg Zinkweiß. Man löst die Soda im Wasser auf und rührt die Stärke und das Zinkweiß ein. Unter fortwährendem Rühren wird nun der Firnis beigegeben und die ganze Mischung eine halbe Stunde unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht. Die fertiggewordene Masse ist reinweiß und durchaus homogen. Die Grundierung mit Kochlack wird je nach der [illegible] der Leinwand ein- oder mehreremal wiederholt. Nachher erfolgt der Farbenauftrag, der ebenfalls 2—3 mal wiederholt wird. Auch Blei ist in den Farbaufstrichen zu vermeiden, und die Anstriche sollen nicht zu rasch trocknen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß das Gilben umso stärker auftritt, je rascher die Anstriche trocknen. Der Farbengrund erfordert zweierlei Firnisse, einen schwachen und einen starken, die zusammen angewandt werden. Auch diese Firnisse müssen rein und sehr hell sein.

1. Schwacher Firnis. 1000 kg entschleimtes, naturgebleichtes und neutralisiertes Leinöl werden mit 16 kg frischgefälltem Manganborat gemischt und einen Tag lang bei 240—300° C gekocht.

2. Starker Firnis. 1000 kg entschleimtes, naturgebleichtes und neutralisiertes Leinöl werden zwei Tage bei 210—280° C erhitzt. Am zweiten Kochtag gibt man 10 kg Manganborat hinzu. Der Weißgrund wird nun folgendermaßen bereitet:

30 kg Lithopone 30%ig,
16 kg Zinkweiß und
4,2 kg feinstem Ultramarinblau

werden in 16 kg schwachem Firnis angerieben. Man gibt noch 10 kg schwachen Firnis dazu und verdünnt mit Terpentinöl oder Naphtha streichrecht. Die mit dem Farbgrund versehenen Tücher werden bei 40—45° C getrocknet und der Anstrich bis zur gewünschten Deckkraft wiederholt. Alsdann erfolgt das Bedrucken. Das fertig hergestellte Wachstuch wird in vielen Fällen noch lackiert und es ist selbstredend, daß der Lack farblos sein muß. Man verfährt bei seiner Herstellung unter Beachtung der für Leinöl angegebenen Reinigungsmethoden. Neben feinstem Sierra-Leonekopal wird zweckmäßig eine Kleinigkeit Dammar verwendet, so zwar, daß man den fertigen Kopallack mit so viel Dammarlack versetzt, daß die Trockenfähigkeit des ersteren nicht zu stark einbüßt und Nachkleben vermieden wird. Durch den Dammargehalt wird das Gilben mehr vermieden.

(Aus der Zeitschrift „Lack- und Farbenindustrie".)

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von **Kunstseide** und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem **Kautschuk, Guttapercha** usw. sowie Ersatzstoffen, von **Zellhorn** (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von **künstlichem Leder** und Ledertuchen (Linoleum), von **Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen** usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Dr. Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen [illegible] herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. Juli 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal [illegible] 20 Seit. stark. Bezugspreis [illegible] Deutsches Reich u. Oesterr.-Ung. [illegible] Ausland [illegible] Einzelheft [illegible] Anzeigenpreis 40 Pf. f. d. 4 gespalt. Petitzeile [illegible] Zuschriften f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, [illegible] f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 13

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Schallplattenmasse.

Von Professor Victor A. [illegible], Wien.

Fragt man einen Sprechmaschinenhändler: Woraus bestehen die Schallplatten? — so wird man mit untrüglicher Gewißheit zur Antwort bekommen: Aus Hartgummi! — Da aber der Stoff, aus dem diese Platten bestehen, keine der spezifischen Eigenschaften des Hartgummis aufweist, haben wir alle Ursache, in die Antwort des Händlers einigen Zweifel zu setzen. — Wir fragen also den Fabrikanten selbst. — Entweder gesteht er uns aufrichtig, daß ihm die Zusammensetzung der Masse nur vom Hörensagen bekannt ist und er dieselbe von der oder jener chemischen Fabrik fertig bezieht, oder — er verschanzt sich hinter das Fabrikgeheimnis. — Wir wollen aber ohne chemische Untersuchung zu unserem Ziele kommen und denken es besonders schlau anzufangen, wenn wir uns nun an das Zollamt, an die Finanzbehörde wenden und dort anfragen, als was Schallplatten verzollt werden müssen. Die Antwort wird je nach dem Lande, in dem wir uns befinden, lauten: Als Kunst[illegible], als Waren aus gehärtetem Wachs oder — als Sprechmaschinenbestandteil. — Nun sind wir so klug als zuvor!

Aus der Patentliteratur erfahren wir, daß die Franzosen G. Cl[illegible]ehaut, F. [illegible] und G. [illegible] am 18. April 1899 als erste ein Patent auf eine Schallplattenmasse erhielten, die aus gleichen Teilen Gelatine, Glyzerin, Seife und Wasser bestand, die bei 40 Grad Celsius auf die Matrizen aufgetragen wurden; sobald die Masse erstarrt war, konnte man sie abziehen und erhielt derart eine Schallplatte. Das ist recht schön und [illegible], allein die heute gebräuchliche Masse ist dies natürlich nicht und doch gab es schon vor dem Jahre 1899 harte Sprechmaschinenplatten aus einer der heutigen Masse sehr ähnlichen und dann ihr fast identischen Substanz. — Wer mit dem Patentwesen vertraut ist, wird sich sofort sagen, daß hier etwas nicht stimmt und zwar mit einer gewissen Absichtlichkeit nicht zu stimmen scheint. Wir wissen alle, der [illegible] Emile Berliner hat das Grammophon erfunden; der Erfinder der Schallplatte aber ist weniger bekannt; aus privaten Quellen weiß ich, daß dies der Frankfurter Kaufmann Louis Rosenthal ist, der für Berliner das Schallplattenpreßverfahren ausgearbeitet hat, das lange Zeit als Fabrikgeheimnis — gerade so wie das Aufnahmeverfahren galt, heute aber infolge des Personalwechsels in den Fabriken, der entstehenden Konkurrenz und ganz besonders infolge vieler Neuerfindungen auf diesem Gebiete einer großen Anzahl von Leuten nicht mehr unbekannt ist.

I. Die Originalmasse.

Wir wollen, um den Wünschen jener, denen die Komposition der Schallplattenmasse noch ganz fremd ist, entgegenzukommen, andererseits aber, um keine Fabrikgeheimnisse zu verraten, vor allem bloß angeben, daß die heute gebräuchliche Masse aus einem Gemenge eines gleichen Teiles mineraler Erden, wie Bolus, Schwerspat, Lehm, ferner Baumwollabfall (Cottonflock genannt; Schnitt, als Surrogat wohl auch Holzwolle) und etwas Schellack besteht, welch letzterer Teil dem Gewichte nach nicht, aber der Masse nach als Hauptbestandteil angesehen werden kann. Das ganze Gemenge wird durch irgend einen Farbstoff, in Europa gewöhnlich Beinruß, Petroleum, [illegible] oder sonst ein intensiv schwarz färbendes Mittel geschönt. In Amerika ist man längst von der traditionellen schwarzen Farbe der Schallplatten abgegangen und hat verschieden gefärbte Massen erzeugt, die sich genau so gut bewährten, wie die schwarze Masse.

Die Herstellung des preßfähigen Rohmateriales ist nicht so einfach, als man gewöhnlich glaubt. Vor allem enthält der Schellack eine unglaubliche Menge fremder Bestandteile, teils infolge der natürlichen unreinen Beschaffenheit, teils infolge betrügerischer Manipulationen seitens der Urproduzenten; besonders häufig führt man eine Gewichtserhöhung dieser Ware durch Beimengen von Eisenfeile herbei. Dieser Unfug ist so eingerissen, daß sich die Fabriken entschließen mußten, den Schellack vor der Verarbeitung zunächst mittels kräftiger Magnete vom Eisen zu reinigen. — Die Entfernung anderer Bestandteile aus dem Schellack geschieht durch mühsame, sorgfältige Handarbeit. Kein Wunder, wenn das derart vorbereitete Rohmaterial einen ziemlich hohen Preis erzielt! In den letzten Jahren war es infolge glücklicher Konjunkturen möglich, den Preis des Schellacks ständig sinken zu lassen, doch scheint es, daß diese schönen Zeiten bereits vorüber sind.

Die übrigen Bestandteile der Rohmasse erfahren vor ihrer Verwendung ebenfalls eine chemische Reinigung und zum Teile Präparierung, die als Fabrikgeheimnis

Digitized by Google

gilt und daher von verschiedenen Arbeitern unabhängig von einander durchgeführt wird. Daß Indiskretionen vorkommen, ist ja, wie überall, wo es sich um geheime Verfahren handelt, unvermeidlich, allein die (infolge der Matrizenbeschaffenheit und Art der Aufnahme) nötig werdenden Aenderungen an richtig vermischten Massen sind immerhin noch so einschneidend, daß heute wohl kaum zwei Fabriken nach genau derselben Schablone arbeiten. — Die Art der Reinigung und Trocknung der einzelnen Bestandteile hat ebenfalls einen außerordentlichen Einfluß auf die Plastizität und Feinheit der ganzen Masse, die zunächst ohne Schellack hergestellt wird. Der Schellack dient erst als Bindemittel.

Die Bindung dieser Masse erfolgt auf mit Dampf geheizten Kalandern. Hier durchdringt der Schellack die anderen Materialien, und durch stete Knetung gelingt es, eine vollkommen homogene Masse zu erhalten, die im noch warmen Zustande weiter verarbeitet wird. Die Art dieser Verarbeitung, insbesondere die Pressung der Schallplatten selbst, ist durch den instruktiven Artikel von Ingenieur Wilhelm [illegible] in Nr. 7 der „Kunststoffe" unseren Lesern bereits bekannt.

Unsere Schallplattenfabriken stammen alle aus den letzten zwei Jahrzehnten. Sie haben sich alle, so weit dies überhaupt möglich war, stets an die bewährten Vorbilder gehalten und es ängstlich vermieden, an der Masse herumzuprobieren. Die Masse der Deutschen Grammophon Aktien-Gesellschaft (richtiger des englischen Unternehmens) war vorbildlich, nach ihr fabrizieren die besten und größten Konkurrenzfabriken. Einzig die Columbia-Gesellschaft in Amerika und Pathé frères in Paris sind eigene Wege gegangen und haben andere neue Massen gebracht. Die Vorteile, die sie damit erzielten, hielten aber gewissen Nachteilen die Wagschale. So wollten von dem — dem Chemiker leicht begreiflichen — Standpunkte jene Fabriken, welche die Originalmasse nach Rosenthal-Berliner benützen, begreiflicherweise Platten aus anderen Massen nicht in Umtausch nehmen, da sie dieselben ihrer Masse zwecks neuerlicher Verwendung nicht zusetzen konnten. Das Publikum aber, das bloß hörte, diese Platten seien vom Umtausche ausgeschlossen, konstruierte sich sofort eine ganz unwahre Minderwertigkeit dieser Platten, die zur Folge hatte, daß Columbia im Jänner des Jahres 1910 ihre eigene Masse aufgab und nun ebenfalls die Originalmasse verwendet. Einzig Pathé frères konnte sich den Luxus leisten, an der einmal gewählten Masse festzuhalten, weil er auch gleichzeitig eine andere phonetische Schrift verwendete und so zwischen dem Pathéphon hie und dem Grammophon und Konkurrenz dort eine natürliche Kluft lag. — Von anderen als Plattenmasse verwendeten Kunststoffen werden wir später in einem gesonderten Abschnitte noch sprechen.

Abgesehen von den überall differierenden Masse- und Gewichtsverhältnissen der Bestandteile ist die Herstellung der Schallplattenmasse heute überall ziemlich gleich. Man fordert von der Masse, daß sie eine glatte harte Oberfläche hat, daß sie in der Wärme plastisch ist, vollkommen homogen, nicht körnig und vor allem — billig ist. Muschliger Bruch wird, als Reichtum an Schellack verratend, besonders geschätzt, ist aber selten anzutreffen. — Ein bekanntes, Herbert Berliner, dem Sohne des Erfinders patentiertes Verfahren zur Herstellung der Plattenmasse ist folgendes: Eine Mischung von Faserstoffen (Baumwolle, Asbest usw.), Schellack als Bindemittel, ferner anorganische Füllkörper, wie Schwerspath und Kieselsäure, erforderlichenfalls auch ein Farbstoff werden in Wärme zusammengeknetet und nach dem Erkalten und Erhärten zu einem feinen Pulver zermahlen. Dieses wird dann durch Lösung des Bindemittels in einen Brei verwandelt. Ob diese Lösung nun durch einen Stoff wie Alkohol, Aether oder Wärme geschieht, ist für den Endeffekt wohl ganz gleich. Man sieht, Herbert ist ganz der Papa. Und wenn er speziell die Masse ohne Wärme aufträgt, trocknen läßt und Schicht auf Schicht legt, bis die Dicke der Grammophonplatte erreicht ist, so ist das recht schön und gut, aber kein Mensch glaubt ihm, daß er auf diese Weise wirklich Schallplatten erzeugen wird.

Die Herstellung dieser Masse ist ziemlich kompliziert und vollkommen geeignetes Pressmaterial wird erst erzielt, wenn man tüchtig Lehrgeld gezahlt hat und so ziemlich alle Kinderkrankheiten mitgemacht hat, denen derartige Fabriken unterworfen sind. Zu dem kommt, daß die Berliner'sche Masse durchaus nicht das Ideal darstellt, das Fabrikanten wie Publikum vorschwebt. Die Masse hat den großen Fehler, sich frühzeitig abzunützen, also (beim Abspielen) nicht ökonomisch zu sein. Ferner ist sie nicht gerade billig zu nennen. Es galt also zunächst als Problem, eine bessere Masse zu finden. Durch Zusatz von Schellack die Masse zu verbessern derart, daß ihre Oberfläche härter und damit die ganze Platte widerstandsfähiger würde, war keine Kunst, denn dadurch wurde ja die Masse wieder um so teurer. Man dachte also zunächst an Verfahren, der fertigen Platte eine sehr harte Oberfläche zu geben, und fand, daß dies leicht möglich sei, indem man die Platten bloß äußerlich, an der Oberfläche aus gutem, vollwertigem Material bestehen ließ, sie aber innen mit einer minderwertigen Masse füllte. Zweitens ersann man die sogenannten Schichtverfahren, wie wir ein Beispiel an dem früher genannten Patente Herbert Berliners hatten. Hierher gehören auch alle jene Platten, deren Masse der Hauptsache nach aus Pappe besteht und die in Form von sprechenden und singenden Postkarten in der letzten Zeit populär geworden sind. Mit der Verwendung von Surrogaten an Stelle der Vollmasse wird gleichzeitig das zweite Ziel, das uns vorschwebt, erreicht, nämlich die Verbilligung der Platte. Allerdings muß man dabei alle jene Fehler und Unvollkommenheiten mit in Kauf nehmen, die eben jedes Surrogat gegenüber dem Original hat. Und darum dachten drittens zahlreiche Praktiker bereits daran, die hergebrachte Masse gänzlich aufzugeben und hiefür einen Ersatz zu schaffen. Die Bestrebungen dieser Leute haben bisher keinen praktischen Erfolg gehabt, wenngleich nicht geleugnet werden kann, daß die Resultate schon heute außerordentlich viel versprechen. Man hat Platten aus Glas, aus Zelluloid und Zink, ja sogar aus Stahl verfertigt und neuestens hat Direktor Eugen [illegible] (Schwechat) unverbrennliche Zelluloidersatze mit großem Glück zu diesem Zwecke herangezogen.

II. Gefüllte Platten.

Unter gefüllten Platten verstehen wir jene Platten, die nicht ganz aus edler Masse bestehen, sondern einen minderwertigen Kern haben. Dadurch können sie billiger hergestellt werden, man kann aber auch gleichzeitig die Edelschicht besser und an Schellack reicher machen, als dies sonst bei Platten aus Vollmaterial angängig ist. Insoferne kann es vorkommen, daß diese billigeren Platten effektiv besser sind als Platten aus Vollmaterial. Denn schließlich kommt es ja auf den Kern der Platte gar nicht an, derselbe ist der Benützung entzogen und es ist tatsächlich eine Verschwendung, auch ihn aus teurer Edelmasse herzustellen.

Die gefüllten Platten lassen sich einteilen in solche, die im ganzen gepreßt werden, also keinen besonderen Träger der Edelmasse haben, und in solche, die einen besonderen Träger haben, auf dem eine Schicht Edelmasse klebt. Um die Sache klarer zu machen: Es gibt Platten, die aus einer minderen Masse hergestellt sind und mit einer edlen Schicht überzogen werden, und Platten, die aus einer dünnen Edelschicht bestehen, die

Digitized by Google

auf eine Unterlage, den Träger aufgeklebt, gepreßt, geschmolzen etc. werden. Im ersteren Falle ist die Fabrikation ein einfaches Pressen, wie bei den Platten aus Originalmasse, im letzteren ein schichtweises Kleben.

Die bekannteste Ausführungsart für Platten ohne besonderen Träger bietet die Columbiaplatte alter Art. Als Masse wurde hier eine Mischung von Zelluloid und Schellack verwendet, die nach bekanntem Verfahren verarbeitet wird; die Masse wird in eine Scheibe geformt, die hinreichend stark sein muß, um sich selbst zu halten. Beim Pressen erfolgt infolge der verschiedenen Qualitäten der Materialien ein Ausscheiden von Schellack nach außen, wodurch die Platte eine äußerst harte, glatte Oberfläche erhält, deren Vertiefungen die Feinheiten der Matrize scharf wiedergeben und die Nadel bedeutend weniger abschleifen, als dies bei Verwendung von Originalmasse der Fall ist. Man erhält also nach diesem Verfahren eine Platte, die billiger ist, weil sie nicht aus Vollmaterial besteht, die eine längere Lebensdauer hat, weil der Schellack, der edelste Bestandteil, an der Oberfläche sitzt und die noch dazu reinere Wiedergaben gibt, weil Schellack härter ist als die Originalmasse und somit die harte Stahlnadel weniger angreift. Das Abschleifen der Stahlnadel und die dadurch bedingten schlechteren Wiedergaben von Grammophonvorträgen erfolgt bekanntlich nach dem Schleifsteinprinzip, wo auch das harte Messer durch den weichen Stein abgeschliffen und somit geschärft wird. Dieses Abschleifen bedingt aber in neuerem Falle eine Veränderung der Nadelspitze, ein ungenaues Passen derselben in die feinen Schallrillen und somit ein schlechteres Spiel der Platte.

Während sich hier infolge der natürlichen günstigen Bedingungen sozusagen der Schellack beim Pressen von selbst an die Oberfläche der Platte herandrängt, ist bei Verwendung anderer Füllstoffe ein mechanisches Ausscheiden oder Auftragen der Edelschichte (des Schellacks) nötig. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder, wie wir dies von Herbert Berliner her kennen, durch Auftragen des in einem Lösungsmittel aufgelösten Schellackes auf die fertige Platte oder durch Wärme. Das Auftragen des in Weingeist oder Aether gelösten Schellackes auf die Unterlage hat den großen Nachteil, daß solche Platten kein Ganzes bilden, sondern immer sich blättern, schichtenweise lösen und leicht unbrauchbar werden. Sie stellen die Mißgeburt, das unzweckliche Mittelding zwischen Platten ohne Träger und solchen mit Unterlage dar. Denn einerseits ist ja beabsichtigt, durch Pressung ein einheitliches Ganzes zu bilden, andererseits ergibt sich aus der Praxis, daß doch immer wieder geschichtete Platten und zwar solche schlechtester Art entstehen. Das Ueberziehen der edlen Plattenmasse mit Schellack kann in Praxis nur durch Wärme geschehen. Und zwar geht man hierbei am besten folgendermaßen vor: Der rohe Körper der Platte wird erhitzt und in eine sich rasch drehende Form gebracht. Ueber dieser befestigt man ein zylinderförmiges Sieb, das mit pulverisiertem Schellack gefüllt ist und läßt dieses in der Drehung der Platte entgegengesetzten Richtung rotieren. Der feine Schellackstaub verteilt sich auf die heiße Platte, schmilzt dort und überzieht dieselbe mit einem gleichmäßigen Schellacküberzug, die fest haftet. Die derart vorgearbeitete Platte kommt dann erst in die Presse, welche die Matrize trägt, wird nochmals angewärmt und gepreßt. Das Verfahren ist kompliziert, liefert kaum so gute Resultate wie das frühere und bedeutet mehr oder weniger nur eine gezwungene Patentumgehung.

Die Idee, den Schellack in Pulverform der Platte einzuverleiben, hat allerdings etwas an sich. Zunächst wird damit erzielt, daß der Schellack tatsächlich sich an der Oberfläche der Platte befindet, also dort, wo er hingehört, sodann erhält man durch die bei diesem Vorgange nötig werdende doppelte Pressung der Platten ganz ausgezeichnete Resultate. Es handelt sich also bloß darum, die Einverleibung des Schellacks in der richtigen und einfachsten Form vorzunehmen. Es ist ein Verdienst des Ingenieurs Michael Werthens, hier neue Wege gewiesen zu haben. Er versuchte zunächst Platten aus demselben pulverförmigen Material zu pressen, indem er die pulverförmige Füllmasse zu unterst und über an die Schellack- (oder die Edelmasse-) Mischung streute und das Ganze dann heiß preßte. Durch die Pressung wurden nicht nur die Bestandteile gebunden, sondern gleichzeitig das Tonbild der Matrize der Platte einverleibt. Damit war aber der Vorteil der doppelten Pressung verloren gegangen. Werthen zerlegte daher später den Vorgang der Presse in zwei Teile. Zunächst preßte er die pulverförmige Masse in einer glatten Form zu Platten und unterwarf diese glatte Platte einer zweiten Pressung, wobei erst das Tonbild in die Platte eingepreßt wurde. Durch diese zweite Pressung wird eine haltbarere und bessere Platte erzielt als nach den bisherigen Verfahren, da die Matrize bereits eine glatte, der Form besser nachgebende feste Oberfläche als durch das Pulver geboten wird, von dem leicht Spuren in der Matrize zurückbleiben.

Da neben Schellack auch Zelluloid und Xylonit ausgezeichnete Phonogrammträger sind, hat man versucht, diese und ähnliche Verarbeitungsweisen auch für diese Masse anzuwenden. Die Erzeugung ist aber hier angesichts der Billigkeit des Zelluloids einerseits und der nicht ungefährlichen, jedenfalls in komplizierten Arbeitsweise nicht zu empfehlen. Selbstredend muß die Lösung des Zelluloids nur durch geeignete Lösungsmittel, niemals aber etwa durch Wärme erfolgen.

Bessere Resultate hat man erzielt, indem man das Zelluloid in Schichten aufeinander brachte und der Pressung durch die Matrize aussetzte.

Damit kommen wir aber bereits zu den nach dem Schichtverfahren hergestellten Platten.

III. Geschichtete Platten.

Der erste, der das Schichtverfahren für Sprechmaschinenplatten in praktisch brauchbarer Form zur Anwendung brachte, war Joseph Sanders aus Washington. Er trug die gewöhnliche Masse nach Rosenthal und Berliner auf einem Blatt Papier auf, auf dessen Rückseite eine billige thermoplastische Masse in Form einer Sprechmaschinenplatte aufgebracht wurde. Unter Anwendung von Wärme und Druck wurde sodann das Ganze gegen eine Matrize gepreßt, wodurch eine doppelte Pressung auf- und aneinander erzielt wurde. So prägten sich die Schallkurven der Matrize in die auf dem Papier aufgetragene Masse hinein ein und gleichzeitig vereinigte sich dieses Papierblatt mit der thermoplastischen Füllmasse zu einem einheitlichen Ganzen. Die Füll- oder genauer gesagt Trägermasse der Platte besteht bei Sanders aus Kolophonium und einem zweiten Füllmittel aus einer Mischung von schwefelsaurem Baryt mit feinen Faserstoffen, wie Holzwolle, Baumwollflock etc.

Bei der Fabrikation ist darauf zu achten, daß das Papierblatt nicht bloß mit Schellackmasse überzogen ist, wie es in dem Patente heißt, sondern daß die Schellackmasse das Papier tatsächlich voll durchdrungen hat. Sonst läßt sich eine solide Verbindung mit der Unterlage wohl kaum erzielen. Auch ist zu beachten, daß die Verbindung beider Teile erst dann vor sich gehen darf, wenn sowohl Phonogrammträger als Unterlagen völlig trocken sind. Als Unterlagen läßt sich vorteilhafterweise an Stelle der von Sanders angegebenen Masse auch ein Blatt dicker Pappe verwenden.

Ein anderes Verfahren, um Pappeplatten mit einer „zur Aufnahme[1]" von Phonogrammen geeigneten Masse zu überziehen, hat **Ernst Schulz** in Berlin angegeben. Er versetzt die Schellackmasse zunächst mit entsprechenden Zusätzen und zwei Lösungen, von denen die eine Alkohol, die andere eine alkalische Gelatinemasse als Lösungsmittel enthält. Beide Lösungen werden sodann zu einer einzigen gemischt. Von der letzteren Lösung werden Schichten auf die Unterlage (Pappe) der Platte in der Weise nacheinander aufgetragen, daß die Platte mit der aufgetragenen Schicht völlig getrocknet ist, ehe die nächste Schicht aufgetragen wird.

Auch dieses Verfahren hat sich nicht sehr bewährt. Denn, einmal ist bei Massen wie Lack die Frage, ob trocken oder nicht, schwer zu beantworten. Ein alter, praktischer Arbeiter wird beispielsweise eine schellackierte Fläche für trocken (d. h. für geeignet zu weiterer Behandlung) erklären, die eine Dame mit leichter Mousselintoilette für — „frisch gestrichen" mit allen Anzeichen ängstlicher Furcht melden wird. Andererseits aber wird der Fabrikant wie überall ein Interesse an rascher Arbeit haben. Dadurch werden die Arbeiter verleitet, feuchte Platten zu verarbeiten, die nachher eo ipso nichts taugen oder aber das Trocknen künstlich zu beschleunigen, wodurch sich die fertiggestellte Platte unfehlbar werfen wird.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma hat die **Graphophone Company** (New York) einzuschlagen gewußt. Sie verwendet als Phonogrammträger pulverisierten Schellack, der auf eine, bereits mit einem Schellackanstrich versehene Platte aufgestäubt wird. Das Papierblatt kommt also bereits vorbereitet, völlig trocken in die Presse, wird dort lediglich ein wenig angewärmt, um mit Schellack bestäubt und dann in die Matrize gebracht, welche ihm die Schallfurchen einpreßt. Die (entsprechende) Pappen-Unterlage wird unter diese Papierplatte einfach nachher untergeklebt.

Wir machen hier darauf aufmerksam, daß sich die genannte Gesellschaft dieses Verfahren als Gebrauchsmuster schützen ließ. Da aber auf ein „**Verfahren**" ein gültiges Gebrauchsmuster nicht zu erhalten ist, scheint der Schutz, den die Graphophone Cie. beansprucht — mindestens sehr fraglich zu sein.

IV. Surrogatmassen.

In der neuesten Zeit versucht man vielfach ganz neue Wege zu gehen und die alte Plattenmasse durch neue **Kunststoffe** zu ersetzen. Bisher sind Platten aus neuer Masse noch nicht in den Handel gekommen, doch liegen vielversprechende Laboratoriumsversuche vor. **Karl Piveda** in Kremsier hat prächtige Glasplatten erzeugt, die nicht nur viel billiger, sondern auch besser sind als Masseplatten. **Karl Wieder** in Wien erzeugte Platten aus Zelluloid, ein anderer Wiener, **Edmund Wawrine**, solche aus Galalith, ein Stoff, der sich besonders gut eignet. Auch Porzellanbisquit wurde versuchsweise herangezogen, ferner Xylolith, Formalin und künstlicher Kautschuk. Die **Polyphonwerke** in Leipzig preßten Platten aus Eisenblech und **Rosenthal** in Frankfurt ließ Stahlplatten durch Einwirkung von Tönen vibrieren und zeichnete derart Tongebilde mit feststehendem Griffel ein.

Wenn nicht alles täuscht, wird man mit den Wiedergabemassen bald ebensoweit sein wie mit den Aufnahmemassen: es wird jeder Stoff geeignet sein, wenn man das richtige Bearbeitungsverfahren dazu erfindet!

---

[1] Gemeint ist „zur Wiedergabe". D. R.

Ueber Kunstleder- und Buchbinderleinwand-Fabrikation.

Von Ing.-Chemiker Emil Mortinger, Berlin.

Als in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts die Preise der Naturleder stetig stiegen, der Bedarf dagegen, namentlich in der Galanteriewarenbranche, immer größer wurde, da beschäftigte man sich lebhaft mit der Aufgabe, das Leder durch ein billiges Kunstprodukt zu ersetzen, welches womöglich in Bezug auf Griff, Geschmeidigkeit, Dehnbarkeit und Wasserechtheit dieselben Eigenschaften, wie das natürliche Leder zeigen sollte. Diesen gestellten Anforderungen wurde das Produkt, das nach den ersten diesbezüglichen Verfahren hergestellt wurde, nicht gerecht. Erst die Verfahren, welche sich damit beschäftigten, faserigen Grundstoffen, wie Baumwollgeweben, Filzen, Papier etc. durch Imprägnieren mit Kollodium, Kampherspiritus und fetten, nicht trocknenden Ölen und nachherigem Kalandrieren und Pressen lederartiges Aussehen zu geben, wiesen den ersten Erfolg auf. Die Verfahren bestanden entweder lediglich in einem Aufkleben einer dünnen Zelluloidschicht auf die Gewebe oder in einem Imprägnieren mit Zellulosederivaten, die in Form eines Teiges oder einer Paste auf das Gewebe fein verteilt wurden. Hernach wurde zwischen Walzen kalandriert und endlich gepreßt.

Diese Methoden wiesen jedoch den Uebelstand auf, daß sich einerseits die Zelluloidschicht beim Feuchtwerden leicht vom Gewebe trennte, andererseits drangen die Zellulosederivate (Zelluloidmasse) nicht genügend tief in das Gewebe ein, sie verbanden sich nicht innig genug mit den Maschen des Gewebes, um einem wiederholten Biegen und Brechen des Produkts Stand zu halten. Dauernde Erfolge erzielte man jedoch, als es gelang, verflüssigtes Zelluloid, bezw. in flüchtigen Lösungsmitteln (Alkohol) gequollenes Zelluloid als Imprägnierungsmittel anzuwenden. Das Zelluloid, das, falls die Kunstlederfabrik keine eigene Anlage besitzt, als Abfall in Form von Spänen, von Zelluloidfabriken bezogen wird, wird zunächst der Farbe nach sortiert, und hernach in geschlossenen eisenzylinderartigen Gefässen unter Rühren in $94^0/_0$igem Spiritus zu einer dichten Masse gequollen. Um der Masse die betreffende Farbe zu erteilen, wird ein mit 6—$12^0/_0$ der mit Rizinusöl angeriebenen Mineralfarbe (Lack-, Anilinfarbe) in kleineren konischen Rührgefäßen sorgfältig durchgerührt, und endlich durch einen dünnen Spalt gepreßt. Das Imprägnieren der Ware mit der Masse geschieht mit der Spreadingmaschine. — Die **vorgefärbte**, um eine zylindrische Holzwalze aufgewickelte Ware (Baumwollgewebe, Papier etc.) läßt man langsam über eine 10 bis 20 m in der Horizontalen entfernten Holzwalze rollen und hierauf zurück sich auf eine dritte Walze aufwickeln. Die Masse wird direkt auf das rollende Gewebe aufgetragen und der Ueberschuß derselben durch ein Abstreichmesser fortgenommen, die Ware passiert nun auf ihrem ganzen Wege eine kastenförmige, mit Dampfschlangen geheizte Kammer, in welcher eine schnelle Trocknung bewirkt wird. Dies hat zur Folge, daß die Masse nicht allzutief in das Gewebe eindringt und die Ausscheidung des Zelluloids auf der Ware eine gleichmäßige wird.

Durch eine einmalige Imprägnierung des Gewebes wird jedoch eine vollkommene Deckung, d. h. Umhüllung der einzelnen Fäden des Gewebes und Ausfüllung der Zwischenräume derselben mit Masse nicht erreicht; es müssen zu diesem Zwecke je nach der Qualität bis zu 8 Imprägnierungen vorgenommen werden. Erteilt

Google

man dem Grundstoffe zunächst eine Imprägnierung mit einer Masse von hoher und hierauf mit Massen von immer kleinerer Viskosität (Fließvermögen), wobei man die mittleren Schichten am elastischsten hält, so erzielt man ein Produkt von außerordentlicher Biegsamkeit, Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit. Ein Loslösen der Zelluloidschicht findet bei einem auf diese Weise hergestellten Produkte nicht statt. Der in der kastenförmigen Heizkammer sich verflüchtigende, aus der Masse stammende Alkohol, wird behufs Wiedergewinnung mit möglichst wenig überschüssiger Luft durch einen Ventilator, der in einer mit der Heizkammer in Verbindung stehenden Rohrleitung eingebaut ist, abgesaugt und einem Kühler zugeführt, in welchem er sich wieder zu einer Flüssigkeit verdichtet. Diese wird um so alkoholreicher sein, je weniger und je trockenere Luft der Ventilator durch die Schlitze, die die Heizkammer mit der Außenluft verbinden, ansaugt. Der auf diese Weise wieder gewonnene, mehr oder weniger verdünnte Alkohol, wird in einer kleinen Rektifikationsanlage auf 94% konzentriert und dient nun wieder zur Quellung von frischem Zelluloid zu Massen. In der Heizkammer verflüchtigt sich auch ein Teil des vom Zelluloid herrührenden Kamphers, der sich in dem zu rektifizierenden Alkohol gelöst befindet. Bei der Rektifikation hinterbleibt jedoch der Kampher in der Destillationsblase, reichert sich hier allmählich an und wird beim Ablassen der Blase mit Wasser ausgefällt. Er kann durch Destillation mit Wasserdämpfen als reines Produkt gewonnen werden.

Zur Erzielung eines Hochglanzes wird die imprägnierte Ware zwischen einer mit Dampf beheizten Metallwalze und einer Papierwalze kalandriert. Den Narben der verschiedenen Ledersorten erhält das Kunstprodukt durch Passieren einer mit Dampf geheizten Metallwalze, in deren Oberfläche die Narben eingekerbt sind, und einer Papierwalze.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Patente, die sich mit der Darstellung eines Kunstleders beschäftigten, genommen. So sei hier ein Verfahren erwähnt, nach welchem ein gerauhtes, an der Oberfläche wollig oder filzähnlich gemachtes Gewebe im Vakuum mit Zellulosexanthogenat, einer wasserlöslichen Verbindung, die man durch Einwirkung von Aetznatron und Schwefelkohlenstoff auf Zellulose erhält, imprägniert, und die Zellulose durch Dampf fixiert wird. Das mit Zellulose imprägnierte Gewebe wird nun einer weiteren, im Vakuum vorzunehmenden Imprägnierung mit verflüssigtem (in flüchtigen Lösungsmitteln gequollenem) Kautschuk und Guttapercha oder einer Mischung beider unter Zusatz von Damarharz oder Asphalt unterworfen. Nach einem anderen Verfahren wird das Gewebe mit in Kupferoxydammoniak aufgelöster Zellulose imprägniert, durch die Fällungsflüssigkeit gezogen, einem Drucke ausgesetzt, gepreßt und schließlich durch eine starke Aetznatronlösung gezogen. Das so erhaltene Kunstleder wird nun zwecks Befreiung von den letzten Spuren von Kupfer und Natron mit verdünnter Säure gewaschen.

Noch innerhalb der nächsten Jahrzehnte dürfte durch ausgedehnte Anwendung von Kautschuk zur Herstellung von Kunstleder diese Fabrikation einen bedeutenden Aufschwung nehmen.[1])

Die Fabrikation der **Buchbinderleinwand**, welche der Buchbinder früher schlecht und recht sich selbst herstellte, durch den Aufschwung der modernen Buchausstattung aber ein ziemlich bedeutender Industrieartikel wurde, ist verhältnismäßig einfach. Sie besteht im Wesentlichen in einem Stärken, Kalandrieren und Pressen von vorgefärbten, bezw. gebleichten Baumwollgeweben.

Die von der Weberei kommende Rohware wird zunächst, um sie von den mechanischen Verunreinigungen zu befreien, durch eine heiße, verdünnte Aetznatronlösung und zur nachherigen Erzielung von hellen, lebhaften Farbtönen, durch eine Chlorkalklösung gezogen. Nach dem Trocknen (durch Passieren eines Systems mit Dampf geheizter Kupfertrommel) wird die Ware mit direkt ziehenden Farbstoffen gefärbt und gelangt nach abermaligem Trocknen zum Stärken.

Die verschiedenen Stärkesorten, die hierzu Verwendung finden, wie Reis-, Mais-, Kartoffelstärke und Gemische derselben, werden in einen Holzbottich gesiebt, mit einem gewissen Prozentsatz Farbe (Anilin — Lack — und zwischen einem System von Walzen mit Wasser angeriebener Mineralfarbe) und Wasser mittelst Dampf schlangen zu einer dickflüssigen Masse gekocht, und behufs Befreiung von allen Klümpchen durch einen dünnen Spalt gequetscht. Mit dieser nunmehr homogenen Masse wird die Ware in der Stärkemaschine zwischen bombierten Walzen gestärkt, und zwar entweder vorgefärbte oder gebleichte Ware mit gefärbter Stärke (einfarbige Buchbinderleinwand) oder gebleichte Ware mit farbloser Stärke, in welch letzterem Falle verschiedene Farben und Muster hintereinander auf der Walzendruckmaschine aufgedruckt werden (verschiedenfarbig gemusterte Buchbinderleinwand). Die getrocknete und mit Türkischrotöl angefeuchtete Ware gelangt nun auf einen unter großem Drucke stehenden Kalander, nach dessen eventl. mehrmaligem Passieren die Ware vollkommen geschlossen, d. h. keine nadelstichartigen Oeffnungen mehr besitzt. Zur Erzielung eines Hochglanzes wird hierauf in gewöhnlichen Kalandern weitergewalzt, nachher etwas gedämpft und schließlich in Pressen mit verschiedenen Narben versehen.

---

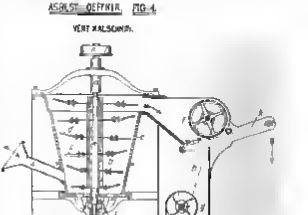
[1]) Bekanntlich berechneten Statistiker die Gesamtproduktion des Jahres 1916/17 an Plantagen-Kautschuk auf 109 000 Tons, wozu noch eine Produktion von 70 000 Tons Wildkautschuk hinzukommt. Bedenkt man, daß die höchste bis jetzt erreichte Produktion (1910/11) ca. 70 000 Tons betrug, so wird die plötzliche kolossale Mehrproduktion sicher einen großen Preissturz zur Folge haben, welcher es ermöglichen wird, das Material für die Kunstlederfabrikation verwendbar zu machen.

Das Mineralgespinnst Asbest

Von k. k. Fachschullehrer Josef Spenne

Allgemeines über das Rohmaterial. Der Asbest ist ein Magnesiumsilikat vom spezifischen Gewichte 2,5—2,8 und 3—5 Härtegrade, er ist eine Abart der Hornblenden oder der Serpentinen und nach Ansicht der Geologen in der tertiären Vorzeit durch Eindringen von Wasser zwischen den durch Erdrutschungen Raum gegebenen Hornblenden- oder Serpentinenschichten entstanden. Das Wasser ergab durch Lösung entsprechende Laugen und diese verdichteten (kristallisierten) sich nunmehr zu Faserstrukturen. Letztere charakterisieren sich als sehr weiche, etwas elastische, lose miteinander verbundene, durchschnittlich 50—60 mm breite, jedoch bis 1/3 m lange Fasern, welche meist parallel, leicht trennbar und durchscheinend sind. Dieser Rohasbest hat demzufolge, abgesehen von den unreinen Beimengungen, die chemische Zusammensetzung der Serpentinen beziehungsweise der Hornblenden und deren Eigenschaften. Die asbestführenden Schichten (Adern) werden meist im Tagbau, bis 200 Fuß Tiefe, durch Sprengen gesichtet. In

Digitized by Google



Verwendung stehen Bohrwerkzeuge, durch Elektrizität oder komprimierte Luft betrieben, zum Ausbohren der Löcher; als Sprengmittel benützt man Dynamit. Hebezeuge, das sind Seil- und Transportbahnen, Wagen und dergleichen mehr, bringen die gebrochenen Stücke zur Aufbereitungsanlage. Zu unterscheiden sind zwei Hauptarten von Asbesten und zwar der Chrysotil- und der Amphibol-Asbest. Chrysotilasbest ist fest und spinnfähig, hat weiße, strohgelbe bis braune, ja blaue Färbung, was von dem Gehalte an Eisenoxydverbindungen (bis 30%) abhängt. Der Amphibolasbest hat geringere Festigkeit und ist nicht spinnfähig, er ist entweder kurz oder sehr lang, seine Farbe ist weißgrau bis rosa und kommt meist in Pulverform in den Handel. Ersterer hält Hitze nur bis 300— max. 500 Grade ohne Festigkeitseinbuße aus, während letzterer ruhig 1000 bis 1200 Graden [illegible] ohne wesentliche Veränderung ausgesetzt werden kann. Chrysotil — ist auch gegen Säuren empfindlicher (der kanadische mehr als der russische) wie der Amphibolasbest.

Fundorte. Der Asbest gehört zu jenen Mineralien, deren Lager sich auf allen Erdteilen erstreckt. Ein uralter Fundort ist die Insel Cypern im Mittelländischen Meere. Ferner sind zu nennen: Der oberitalienische Asbest, seit 1871 mit dem Beinamen Bergflachs oder Bergleder, hat ein specksteinartiges graues Aussehen, wohl lange, jedoch schwer zu öffnende Fasern, die eisenhaltig sind. — Der kanadische Asbest (Serpentinasbest) ist der beste für die Spinnerei. Roh ist er hellschimmernd smaragdgrün, geöffnet jedoch weiß und von weicher, zarter Beschaffenheit. Er umfaßt zirka 75—80% der gesamten Asbestproduktion. Abbau seit 1879/80. — Der sibirische, russische, Ural- auch Hornblendeasbest seit 1882 sieht gelb bis braun aus. Er ist etwas spröder als der kanadische, doch gibt er mit letzterem ein gutes Mischprodukt. Die örtlichen Hindernisse bei der Brechung und Wegschaffung verteuern den Preis, doch ist er immerhin an zweiter Stelle und wäre in diesem Falle bei mehr Lagern sicher besseres zu erreichen. — Eine vierte Art (seit 1901) ist der Kap- oder afrikanische Asbest, von weißer bis blauer Farbe, der gleichfalls gut verspinnbar ist. Temperaturen von 300—350 Graden zerstören ihn zu Pulver. Der Cyprusasbest, seit 1908 wieder in den Vordergrund gedrängt, ist weiß bis gelblich und reiht sich in Güte an den Serpentin an. Dieser dürfte besonders für Europa an Bedeutung gewinnen. Andere Fundorte geringeren Wertes sind Oberösterreich, Böhmen, Tirol, Elsaß-Lothringen, Schweiz, Indien, Neuseeland, Südaustralien, Japan und letzterer Zeit Griechenland, Syrien, Korsika, Brasilien usw.

Den weißen Serpentin heißt man öfters Amianth und kurzfasrig Federweiß. Andere Bezeichnungen wurden nach ähnlichem äußeren Aussehen gegeben, weshalb die Benennungen Bergholz und Holzasbest bei langfaserigen, glänzenden und die Bezeichnungen Bergkork, Bergleder und Bergpapier bei durcheinander verwirrten Fasern häufig anzutreffen sind.

Der Kanadaasbest wird in drei Qualitäten in den Handel gebracht, welche sich nach den spinnfähigen Prozenten gliedern (30—50%). Die beste Sorte erreicht in Hamburg einen Preis von 1500 Mark per Tonne und höher. Der Amphibolasbest, auch Platinasbest bezeichnet, welcher keine oder äußerst geringe Spinnfähigkeit besitzt, steht bedeutend niedriger im Preise.

Nachweisbar war der Asbest schon im Altertume bekannt und waren Kenner die Vorfahren einiger innerer Gebirgsländer und andrerseits selbst Wilde Amerikas. Inwieweit die Verarbeitung und Verwendung gediehen war, läßt sich heute schwer nachweisen, jedenfalls ist es interessant, daß der Asbest schon seinerzeit als Leichenhülle Verwendung fand, um die sterblichen Reste in einer gegen Verwesung widerstandsfähigen Umhüllung zu wissen.

Die Verarbeitung. Nunmehr kommen wir zur eigentlichen fabriksmäßigen Spinnerei, welche wie alle anderen Zweige, ein eigenes Gebiet bildet. Früherer Zeit war es nicht möglich, den Asbest allein zu verspinnen und verwendete man zur Mithilfe Beimengungen von längeren pflanzlichen Fasern (Flachs), die später meist durch Ausbrennen entfernt wurden. Jetzt können Asbestgarne bis zu ziemlicher Feinheit, ohne jede Beigabe, gesponnen werden. Die Asbestspinnerei läßt sich vorzugsweise in vier Gruppen einteilen und zwar in: a) die Vorarbeiten, b) das Vorspinnen, c) das Feinspinnen und d) die Nacharbeiten.

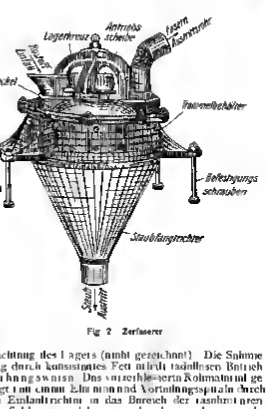
a) Die Vorarbeiten umschließen das Sortieren der Rohasbeststücke, Zerkleinern und Zerschlagen, Ausscheidung der Asbestfasern durch [illegible] Zerquetschen des Rohgesteins auf Kollergängen, Reinigung, Öffnen der Fasern, Sortieren nach Qualität, weitere Einteilungen als Wolfen und beschließt die Vorbereitung des Krempeln. Im ökonomischen Betriebe wird ein Durchsehen der Rohasbeststücke vorgenommen, um gleichartige Produkte zu erhalten, beziehungsweise bei Mengungen gute Resultate jederzeit wiederholen zu können. Die eigentliche Aufbereitung beginnt mit den erwähnten Kollergängen, welche wenn sie nicht mit Ableitungsmechanismen für die vom Muttergestein befreiten und freiliegenden Fasern versehen sind, letztere leicht durch das anhaltende und mitrotierende härtere Grundgestein zerquetschen oder zerbrechen, also das teuere Material an Wert bedeutend schädigen. Die heute verwendeten großen Kollergänge haben meist Steinläufer und seltener eiserne Läufer.

ASBEST-OEFFNER. FIG. 4.

VERTIKALSCHNITT.

Mittels Schaufeln von Hand oder durch einen Elevator werden die zerschlagenen Rohasbeststücke in die Schale gebracht und ist in letzterem Falle zwischen den Läufern ein Trichter befestigt. Die Drehung der Kollersteine erfolgt von der Hauptwelle aus und rotieren diese überdies um ihre Achse, welche so reibende Wirkung sich auflockernd äußert. Ersieht man, dass das Gestein durchgehends entsprechend gekollert ist, so kann durch die Öffnung einer Tür am Grundlaufe des Kollerganges, das Asbestgut entfernt werden. Auch dies geschieht automatisch durch Abstreifer, welche seitlich der Quetschsteine angebracht sind und

Google



das Material auf ein endloses Lattentuch werfen, von wo es zu Siebvorrichtungen oder zum Oeffner geführt wird. Es ist nicht anzuraten, den Vorgelegeantrieb außer der Maschine zu verlegen, so z. B. an die Decke oder Seitenwand, da sich sonst alle Erschütterungen auf das Gebäude übertragen und gewöhnlich der Schaden größer wird, als die zwei im anderen Falle notwendigen Seitenränder betragen würden.

Der Oeffner hat die Aufgabe, die Auflösung der einzelnen Faserbüschel bis zur vollständigen Reinheit durchzuführen und Sand, Staub, Gesteinteilchen und Faserstaub abzusondern. Früher benutzte man hierzu Maschinen, die nach Art der gewöhnlichen Reißwölfe konstruiert waren und deren Trommel mit Stahlspitzenbelag überzogen eine gute mechanische Arbeit leisteten. Sie haben aber den Nachteil, daß ihre mangelhafte und schonungslose Durchführung das Material wesentlich verkürzt sowie schädigt, und sind auch die Arbeitseffekte der Oeffner bedeutend besser und leistungsfähiger (ca. 1600 kg per Tag); weiters können Anhäufungen und Verstopfungen nicht eintreten. Die Figur 1 veranschaulicht den Längenschnitt eines Vertikalöffners und erklärt das Prinzip. Im Speisetrichter a wird das Material entweder mittels Lattentuch vom Kollergange zugeführt oder nach vorhergegangenem Sieben hineingeworfen und gelangt gegen die raschlaufende Oeffnertrommel b, welche Arme besitzt, die die Schlagarme oder Flügel c und d befestigt haben. Dieser Teil ist von einem Roste e umgeben, wobei am vorteilhaftesten sich eine stellbare Rostkonstruktion erweist, die von Staub und Abfällen nicht verlegt wird, jedoch andererseits leichte Einstellung nach Wunsch zuläßt. Ebenso ist eine beliebige Einstellungsmöglichkeit der Schlagarme je nach dem Materiale anzuempfehlen. Zufolge der wirkenden Zentrifugalkraft wird das Fasermaterial gehoben und steigt ständig gegen den Rost e geworfen, hierbei die Abfälle nach außen schleudernd. Durch den Exhaustor g und den Absaugkanal h wird die Luft zu der Siebtrommel f gesaugt, welchem Zuge das Material folgt und reißt kleinere leichte Faserteilchen und Staub an sich, welche sodann in den Ablauf- oder Staubkanal i befördert werden. Die Fasern fallen längs der Führung auf das Förderrohr k, von welchem sie nach außen geleitet werden (Pfeilrichtung l). Die Hauptwelle m wird durch die Scheibe n von einer Transmission angetrieben und wegen der großen Tourenzahl (bis über 1000 Touren minutlich) in einem eigenen Spurenlager l und Halslager m geführt und automatisch geschmiert. Es ist günstig, auf eine sorgfältige Aufstellung zu achten, damit der geöffnete, außen liegende Asbest nicht beschädigt werden kann, was eigene Räume am besten erfüllen. Der Kraftbedarf beträgt 4—6 PS. — Die Maschinenfabrik Ernst Geßner, Aue i. S., hat zur besseren Arbeitswirkung einen gezahnten Stahlkranz eingebaut, der mit den Schlagflügeln bis 1800 kg täglich herausarbeitet.

Die Aufarbeitung kann noch mittels sogenannten Zerfaserern und Sortierern geschehen, deren mustergültige Konstruktion dem Ingenieur Karl Nunn in Braunschweig gelungen ist. Sie haben den Vorzug, sehr schonend zu arbeiten, und darf für langfaseriges Material, das vom Muttergestein vollständig befreit, selbst stabförmig gelassen wird und somit den Transport erleichtert, diese Methode vorzüglich genannt werden. Gut aufgeschlossener Asbest hat bekanntlich ein 30—50faches Volumen und erhellt daraus von selbst die besondere Eignung für Gruben- und Großbetriebe und, wie gesagt, beim Fabriksbetriebe, wenn vor allem lange Fasern benötigt werden.

Der Zerfaserer, Figur 2. Die Haupttrommel von 1 m Durchmesser ist mit 8 Stück auswechselbaren, gerippten Hartgußplatten ausgekleidet und hat am Boden ein Stahlsieb mit 2—4 mm Oeffnungsweite, gespannt befestigt. Die vertikale Schlagwelle trägt versetzt 8 Stück gehärtete Stahlschläger, die zwischen runden Platten eingestellt, mit Stiften gesichert und auswechselbar sind. Unterhalb des Siebes läuft die Schlagachse auf einer Kugellagerung und oben in einem Spiralen-Rollenlager, was einen sicheren Betrieb bei den 1000 Touren gewährleistet. Nach unten ist der Staubfangtrichter mit einem Anschlußstutzen zum Abfall-Ableitungsrohr und oben der Deckel mit dem Lagerkreuz, welches die Antriebsscheibe umgreift, sowie das Rollenlager trägt, angeordnet. Der Fangtrichter hat eine verschließbare Oeffnung zur Beobachtung des Lagers (nicht gezeichnet). Die Schmierung durch konsistentes Fett erhält tadellosen Betrieb.

Antriebs scheibe
Lagerkreuz
Fasern Austrittsrohr
Rohfaser Einlauf
Deckel
Trommelbehälter
Befestigungs schrauben
Staubfangtrichter
Staub Austritt

Fig. 2. Zerfaserer.

Wirkungsweise. Das vorzerkleinerte Rohmaterial gelangt von einer Einfüll- und Verteilungsspirale durch den Einlauftrichter in das Bereich der raschrotierenden Schläger, welche es zerbrechen und gegen die gerippten Trommelwände schleudern. Das schwerere Muttergestein fällt nach abwärts und wird weiter zerteilt, bis es durch das Sieb fallen kann, wogegen die leichteren Asbestfaserbündel dem Drehungsstrome folgend sich stetig zügig in das Austrittsrohr befördern. Letzteres ist öfters das Anschlußrohr an dem Sortierer. Die sonstigen Teile des Zerfaserers sind aus Gußeisen und ist der Apparat auf einem Sockel oder Holzbalken-Unterlagen montiert. Die Arbeitsleistung ist 150—200 kg stündliches stabförmiges Fasermaterial bei einer Kraft von 8—10 PS. Genügt jedoch vollständige Aufschließung, also voluminöse Zerfaserung, so ist der Kraftverbrauch geringer und wird das Faseraustrittsrohr gegen den Trommelrand verstellt. Die Produktionserhöhung bei gleicher Kraftleistung ist dabei um ca. ein Viertel größer.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Ueber Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten.

Von Prof. Max Bottler in Würzburg. (Schluß.)

Wie schon eingangs dieses Artikels erwähnt wurde, erzeugt man harzsaure Verbindungen der Metalle auch durch Lösung der entsprechenden Metalloxyde in geschmolzenem Harz. In meiner Abhandlung über Kunstharze[1]) wurde die Herstellung von harzsaurem Kalk (Kalziumresinat) durch Schmelzen bereits eingehend besprochen. Gegenwärtig bedient man sich zur Erzeugung von Kalziumresinat (und auch anderer Metallresinate) mitunter eines Verfahrens, das darauf beruht, daß essigsaure Salze (Azetate) durch Harzsäuren schon bei niederen Temperaturen zerlegt werden können. An Stelle der essigsauren Salze lassen sich auch die Salze anderer flüchtiger organischer Säuren verwenden. Soll z. B. Kalziumresinat hergestellt werden, so schmilzt man Harz (Kolophonium) bis zur Dünnflüssigkeit und trägt dann in die heiße, dünnflüssige Masse essigsauren Kalk (Kalziumazetat) etwa in einer Menge von 25—30 Proz. allmählich ein. Es wird so lange auf ca. 160° erhitzt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Mittels eines Streifens feuchten blauen Lackmuspapiers, welches über den Schmelzkessel gehalten wird, läßt sich dies leicht feststellen. So lange noch Säuredämpfe entweichen, wird das blaue Lackmuspapier gerötet. Wie schon früher mitgeteilt wurde, ist Kalziumresinat als Trockenstoff von keiner hervorragenden Bedeutung. Man erhält aber nach der oben angegebenen neueren Methode einen Harzkalk (Hartharz), welcher wesentlich heller ist wie dasjenige Produkt, das durch Zusammenschmelzen von Harz (Kolophonium) mit Kalziumoxyd (bezw. Kalziumhydroxyd) gewonnen wird. Harzsaures Blei (Bleiresinat) erhält man durch Zusammenschmelzen von Harz (Kolophonium) mit Bleiglätte. Es werden zu diesem Behufe 25 Teile Kolophonium in einem Kessel bis zur Dünnflüssigkeit geschmolzen und hierauf unter beständigem Umrühren in kleinen Mengen 3 Teile feinst gemahlener Bleiglätte hinzugefügt. Das Erhitzen muß man so lange fortsetzen, bis die Reaktion eingetreten ist, d. h. bis sich das Harz vollständig mit der Bleiglätte verbunden hat. Das erzielte Produkt läßt man abkühlen oder gießt es in Fässer aus, wenn es erkaltet. Von den verschiedenen Bleiverbindungen (gefälltes harzsaures Blei, borsaures Blei etc.) ist das geschmolzene harzsaure Blei oder Bleiresinat am leichtesten und vollständigsten in Öl (Leinöl) löslich, zur Lösung ist eine Temperatur von 160° C anzuwenden. In den meisten Fällen wird gegenwärtig die erforderliche Menge Resinat (1 bis 1½%) mit der doppelten Menge Leinöl zusammengeschmolzen und dieser Extrakt zu der Hauptmasse des auf 160° C erwärmten Öles hinzugegeben. Wie schon bemerkt wurde, bedarf die Trockenwirkung der Bleie fast durchgängig einer Verstärkung, weshalb man die Bleiverbindungen häufig mit Manganverbindungen (siehe später) zusammen verarbeitet. Aus den mittels Bleiverbindungen (leinölsauren und harzsauren Bleisalzen) hergestellten Firnissen scheidet sich (nach Dr. F. Wilhelmi-Leipzig-R.) wahrscheinlich unter Bildungen palmitinsaurer oder stearinsaurer Salze besonders schnell aber durch die Einwirkung des Lichtes und der Luft der Trockenstoff teilweise wieder aus, wodurch diese Firnisse zwar heller, aber auch schwächer in der Trockenkraft werden. Bei den mittels der Manganverbindungen (bez. harzsauren und leinölsauren Mangan) erzeugten Firnissen ist dies nicht der Fall, die Mangansalze werden aus den Firnissen infolge der Einwirkung von Licht und Luft nicht wieder teilweise ausgeschieden. Harzsaures Mangan (Manganresinat)[2]) erhält man nach folgendem Verfahren: 100 Teile Harz (Kolophonium) werden geschmolzen und dann setzt man bei einer Temperatur von 150° C, welche man allmählich auf 200 bis 210° C und auch darüber steigern kann, nach und nach unter beständigem Umrühren 6 Teile feinst gemahlenes Braunsteinpulver oder 5 Teile Manganoxydhydrat bezw. 10 Teile Manganoxydulhydrat zu. Wenn man letztere Präparate vollständig eingetragen hat, wird noch so lange gerührt, bis der stets auftretende Schaum zusammensinkt. Das Produkt ist dunkel gefärbt, aber durchsichtig und klar. Gegenwärtig kommt im Handel geschmolzenes Manganresinat auch von heller Farbe vor. Nach E. Schaal (Feuerbach bei Stuttgart) ist zur Herstellung von hellem Firnis ½% harzsaures Mangan — auf das Gewicht des Öles berechnet — erforderlich, es muß bei 180—200° C vier bis fünf Stunden gekocht werden. Für dunklen Firnis beträgt die Menge des zu verwendenden Manganresinates ½—1% (E. Schaal), es wird bei 240° C 4—5 Stunden lang gekocht. Die so bereiteten Firnisse sind sofort klar. Von dem geschmolzenen hellen Manganresinat (Wilhelmi, Leipzig-R.) sind zur Firnisbereitung 3—5 Proz. zu verwenden. Dieses Präparat wird am vorteilhaftesten in der sogenannten Extraktform verarbeitet, indem man die erforderliche Menge desselben mit der doppelten Menge Leinöl zusammenschmilzt und diesen Extrakt noch warm dem ca. 160° heißen Oel beifügt. Die Trockendauer der nach letzterer Methode hergestellten Firnisse beträgt etwa 10—12 Stunden. Zur Bereitung ganz heller Firnisse und auch solcher aus gebleichten Ölen bedient man sich am besten des im Handel unter der Bezeichnung „harzsaures Mangan, geschmolzen, extra hell“ vorkommenden Präparates (F. Wilhelmi, Leipzig-R.). Bei Verwendung dieses Produktes genügt es, ohne vorher einen Extrakt herzustellen, dem auf ca. 140° erhitzten Öle die nötige Menge in kleinen Stücken zuzusetzen. Eine höhere Erhitzung ist zu vermeiden, da sich sonst das Öl dunkler färbt. Wenn dieses Präparat bei Lacken, welche bei der Herstellung einer höheren Temperatur ausgesetzt werden müssen, zur Anwendung kommt, so empfiehlt es sich, den Trockenstoffzusatz erst nach Fertigstellung des Lackes vor der Verdünnung mit Terpentinöl vorzunehmen. Die beiden zuletzt genannten Manganresinate finden im Verhältnis 2 : 3 in Terpentinöl gelöst als flüssige Sikkative Verwendung. Sikkativ- und Firnis-Präparate kommen zur Zeit im Handel in großer Anzahl vor. Es dürfte z. B. das Öl-Sikkativ und Firnis-Präparat „Non plus ultra“ (G. Ruth, Wandsbek-Hamburg) Erwähnung verdienen. Von diesem Präparat, das mit Verdünnungsmitteln hellweinrote, absolut beständige Lösungen gibt, braucht man rohem Leinöl nur 2% beizufügen, um demselben die Eigenschaft zu verleihen, bei normaler Temperatur innerhalb 3—4 Stunden aufzutrocknen. Geschmolzenes harzsaures Bleimangan kann hergestellt werden durch Schmelzen von 75 Gewichtsteilen Kolophonium, in das man, nachdem es dünnflüssig geworden ist, zunächst allmählich 3 Gewichtsteile gemahlener Bleiglätte (bei ca. 230° C) und nach erfolgter Reaktion 1 Gewichtsteil Mangansuperoxyd (bei ca. 200° C) unter beständigem Umrühren einträgt und abermals das Eintreten der Reaktion abwartet. Man mischt mitunter auch harzsaures Mangan und harzsaures Blei zu gleichen Teilen. Von diesem Gemenge wird dem Leinöl ½—1% beigefügt und dann bei 240° C vier bis fünf Stunden lang gekocht, um Firnis herzustellen. In ähnlicher Weise verwendet man auch geschmolzenes harzsaures Bleimangan. Die so bereiteten Firnisse müssen längere Zeit gelagert werden, um sie ganz klar zu erhalten. In neuerer Zeit benützt man

---

[1]) Kunststoffe 1911, H. 1—2, 4.

[2]) Bottler, Technologie der Fette und Öle von Gustav Hefter, 3. Bd. 6. Kap. Verlag v. J. Springer in Berlin.

Digitized by Google

zur Herstellung von **geschmolzenem harzsauren Bleimangan** (Bleimanganresinat) das mangansaure Blei. Letzteres besitzt eine braune Farbe und hat ein hohes spezifisches Gewicht; es ist auch durch ein sehr bedeutendes Trockenvermögen ausgezeichnet, denn schon 0,1% davon wirkt firnisbildend. In der Praxis wird zur Bereitung von rasch trocknenden, jedoch dunklen Firnissen eine Menge von ½—¾% verwendet; man bewirkt die Auflösung des Präparates in Leinöl durch Kochen und muß dabei bis auf za. 255—260° C erhitzen. Mittels des mangansauren Bleis wird Bleimangan-Resinat nach folgender Vorschrift[1] erzeugt: Auf 100 Teile Harz nehme man 10 Teile mangansaures Blei und bringe dasselbe, am besten in Öl zu einer Paste angerieben, in kleinen Portionen in das auf 220° erhitzte Harz und steigert die Temperatur allmählich auf 270°. Das Präparat geht restlos in Lösung und es wird ein absolut klares Resinat erzielt, welches keine ungelösten Bestandteile enthält.

Harzsaure Bleimanganverbindungen werden unter verschiedenen Namen, z. B. Universal-Sikkativ[2], geschmolzen und extrahell in den Handel gebracht. Harzsaures Zink verwendet man am besten in niedergeschlagener Form (siehe höher); es kann aber auch nach einem ziemlich umständlichen Verfahren[3] sog. geschmolzenes harzsaures Zink hergestellt werden. Im Handel kommt Zink-Sikkativ[4] geschmolzen (d. i. harzsaures Zink) vor; es ist dieses Präparat in Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur und in Leinöl bei za. 140° löslich. Harzsaures Zink dient auch als Isoliermittel. **Harzsaures Magnesium** (Magnesiumresinat) stellt man mit Erfolg durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Kolophonium mit Magnesia oder Bittererde her. Wie schon früher erwähnt wurde, ist dieses Präparat größtenteils in Alkohol löslich. Während früher vielfach Zweifel in die Trockenwirkung der **Kobaltsalze** gesetzt wurden, ist es neuerdings Dr. F. **Wilhelmi**[5] gelungen, die Schwierigkeiten, welche sich der Ausnützung der starken Trockenfähigkeit dieses Metalles entgegenstellten, zu überwinden und ganz vorzügliche **Sikkative mit Kobaltverbindungen** in geeigneter Zusammensetzung herzustellen, welche teilweise sogar die bisher als die besten Trockner angesehenen Bleimangan-Verbindungen in der Wirkung übertreffen. Der Emaille-Trockner (F. Wilhelmi) ist ein heller geschmolzener Resinat, welches sich leicht bei 140° in Leinöl auflöst und einen sofort klaren und satzfreien Firnis gibt; es ist ein Zusatz von 3—5% dieses Präparates nötig. Der Kobalt-Trockner liefert in einer Menge von nur 1½—2% im Leinöl gelöst einen ein wenig dunkleren Firnis, der aber erheblich rascher (in za. 8 Stunden) trocknet, wie der mittels des Emaille-Trockners hergestellte. Als besten und energischsten Trockenstoff empfiehlt F. Wilhelmi den ebenfalls Kobalt enthaltenden Rekord-Trockner. Die mit letzterem Resinat erzeugten Firnisse (Zusatz 5%) und Lacke trocknen in 3—4 Stunden hart und klebfrei auf. Man verarbeitet den Rekord-Trockner nach der von Dr. F. **Wilhelmi** gegebenen Vorschrift in folgender Weise: Es werden in einem kleinen Kessel die für den Sud nötige Menge des Präparates (5% auf das Öl berechnet) mit etwa der doppelten Menge Leinöl bei za. 140° zu einem Extrakt zusammengeschmolzen. Unterdessen erwärmt man die Hauptmenge des Öles in einem großen am besten mit Dampf geheizten Kessel ½ Stunde auf 110°, um das Öl zu entwässern, steigert dann die Temperatur auf 160° und hält es lange auf dieser Höhe, bis das Schäumen gänzlich aufgehört hat. Dann wird unter gutem Rühren der vorbereitete Extrakt zugesetzt und noch za. ½ Stunde weiter erwärmt. Nach dieser Zeit läßt man abkühlen und zieht auf ein Klärbassin ab. Nach 2—3 Tagen ist der Firnis klar und gebrauchsfertig. Nach S. A. **Fokin** ist der Oxydationsprozeß des Leinöls bei Gegenwart von Katalysatoren statt in 4—5 Tagen in 2—3 Stunden beendet. Von S. A. **Fokin**[6] wurden in **neuester Zeit** 15 Metalle auf ihre Aktivität geprüft, welche sich in folgender Weise ordneten:

1. **Kobalt**, Mangan, Chrom, Nickel (Eisen, Platin, Palladium);
2. **Blei**, Kalzium, Barium;
3. Wismut, Quecksilber, Uran, Kupfer, **Zink**.

Wie aus vorstehender Reihe ersichtlich, besitzt Kobalt die größte Aktivität. Es ist deshalb erklärlich, daß auch die Verbindungen dieses Metalles sehr reaktionsfähig sind. Von anderen Metallresinaten kommen noch harzsaures Aluminium (harzsaure Tonerde), harzsaures Barium und harzsaures Kupfer in den Handel; letzteres wird zu Anstrichfarben für eiserne Schiffe verwendet; es verhindert den Ansatz von Seegewächsen. Zum Wasserdichtmachen benützt man auch harzsaures Eisen.

Wie schon früher erwähnt wurde, kann man kopalharzsaure Metalloxyde durch Verseifung gewisser Kopale und Fällung der so erzielten Harzseifenlösungen mit Metallsalzlösungen herstellen. Es werden aber solche Metallresinate auch durch Zusammenschmelzen von geeigneten Kopalen (Manilakopal, Kongokopal usw.) mit Metalloxyden (genau wie bei der Bereitung der gewöhnlichen harzsauren Metalloxyde) erzeugt. Man schmilzt zu diesem Behufe die Kopale mit den Metalloxyden unter Zusatz von etwas Leinöl zusammen und wenn die Reaktion eingetreten und die geschmolzene Masse erkaltet ist, wird sie in ein feines Pulver verwandelt. Man verwendete die **kopalharzsauren Metalloxyde** speziell als **Trockenstoffpräparate** für die Kautschuklackfabrikation. Da sich bei der Verwendung dieser Sikkative herausgestellt hat, daß sie in der Mehrzahl der gebräuchlichen Lösungsmittel nur teilweise löslich sind und außerdem auch keinen größeren Trockeneffekt aufzuweisen haben wie die mittels gewöhnlichem Harz (Kolophonium) hergestellten Metallresinate, dabei aber wesentlich teurer zu stehen kommen wie letztere, so wurde die Fabrikation von kopalharzsauren Metalloxyden in den meisten Betrieben eingestellt.

Schon längere Zeit bekannt sind die sogenannten **Resinatfarben**, welche nach einem von **Müller-Jacobs** aufgefundenen Verfahren in der Weise hergestellt werden, daß man Harzseifenlösung mit einer Lösung eines basischen Anilinfarbstoffes versetzt und dann die Mischung mittels einer Metallsalzlösung (meist Chlormagnesiumlösung) fällt. Es scheidet sich dann die gebildete Verbindung, das Farbresinat, aus; letzteres wird mittels Kolieren durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt und dann getrocknet. Das Farbresinat ist in diesem Falle ein lösliches, durch den **verwendeten Farbstoff gefärbtes Magnesiumresinat**. Zur Erzeugung von Resinatfarben, d. h. zur Fällung lassen sich außer Chlormagnesiumlösung die Lösungen aller jener Metalle benutzen, welche mit Harzseifenlösung weiße Niederschläge bilden. Außer Chlormagnesium eignen sich zur Fällung schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) und schwefelsaures Zink (Zinkvitriol). Die trocknen Resinatfarben besitzen ein frisches Ansehen und können in verschiedenen Konzentrationen mit 5 bis 15% Farbstoff hergestellt werden. Sie lösen sich ziemlich leicht in

---

[1] Dr. F. Wilhelmi, Leipzig-R.

[2] Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Produkte, Leipzig-R.

[3] Andés, Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. A. Hartleben in Wien 1908.

[4] Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Prod., Leipzig-R.

[5] Spezialkatalog über Trockenstoffe von Dr. F. Wilhelmi, Leipzig-Reudnitz 1911.

[6] S. A. Fokin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 190[illegible], p. 30.

Digitized by Google

hochprozentigem Alkohol, rektifiziertem Benzol, Aether, Chloroform, äther. Oelen, gekochtem Leinöl und auch in Alkohol-, Benzin- und Terpentinöllacken auf. Vorzugsweise benützt man die Resinatfarben zur Darstellung transparenter Oelfirnisse oder Benzinlacke. **Fortschritte** hinsichtlich der Fabrikation der Resinatfarben sind insofern zu verzeichnen, als jetzt zu ihrer Anfertigung verschiedene Teerfarbstoffe zur Verfügung stehen, welche eine gute Lichtechtheit aufweisen können. Bei Verwendung solcher lichtechterer Anilinfarbstoffe tritt ein Verblassen der mit Resinatfarblacken hergestellten transparenten Anstriche infolge der Lichteinwirkung nicht mehr so rasch ein. Es wurde auch durch Versuche, welche **Harry Smith**[1]) bezüglich der Einwirkung des Lichtes auf farbige Messinglacke ausführte, festgestellt, daß wenigstens bei Farbtönen, die zwischen schwächstem Zitronengelb und tiefster Rotweinfarbe schwanken, ein Verblassen nicht so schnell eintritt. Zum Auflösen der vollkommen ausgetrockneten Resinatfarben (z. B. Magnesiumresinatfarbe) verwendet man **gegenwärtig** Mischungen von Benzol (4 Teile) mit Chloroform (1 Teil); die Auflösungen werden dann zweckmäßig mit klaren Lösungen von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff und leichtem Steinkohlenteeröl vermengt.

---

[1]) Bottler, Lack- und Firnisfabrikation. W. Knapp, Halle a. S. 1908 p. 41

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Schöneberg-Berlin.

(Fortsetzung.)

[illegible] Chininsalze läßt Ch. S. Feldmann in Philadelphia auf Leim einwirken (amerikanisches Patent Nr. [illegible]).

Ein Gemisch von Kolloidstoffen vegetabilischer Herkunft (gegebenenfalls Leim z. B.) Glyzerin, Salizylsäure, Tannin und Lysoform ergibt einen elastische Füllmassen für Kraftfahrzeugbereifungen, Fahrradschläuche und dgl. (Arthur Schaar in Hamburg, D. R. Patent Nr. 214399, österreichisches Patent Nr. 44158). Setzt man dieser Masse noch Hexamethylentetramin zu (0,1 bis 1,0%), so wird die sonst abnehmende Weichheit, Elastizität und Unzerbrechlichkeit der gelatinösen Masse konstant erhalten (D. R. Patent Nr. 216107). Auch kann man bei diesem Verfahren, wie der genannte Erfinder später feststellte, an Stelle der vegetabilischen animalische Kolloidstoffe verwenden (D. R. Patent Nr. 225277, amerikanisches Patent Nr. 928063).

Versetzt man eine Mischung von Leim, Gelatine oder tierischem Albumin mit Karragheenextrakt, Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden Säure und Alkohol und härtet das Ganze mittels Formaldehyd, so resultiert ein nicht explosibler, geruch- und geschmackloser Zelluloidersatz (Hermann Heidenhain, Alexander Hennhegyi und Karl Glasner in Wien, D. R. Patent Nr. 220865, britisches Patent Nr. 18004/1909, österreichisches Patent Nr. 42213, amerikanisches Patent Nr. 950392).

Durch Behandeln von Gemischen aus Leim- oder Gelatinemassen und Härtemitteln erhält man nach Zacharias Olsson in Upsala biegsame plastische Produkte (amerikanisches Patent Nr. 934991).

von Aichelberg (österreichisches Patent Nr. 36350) versetzt Leim-Glyzeringemische mit Ameisen- oder Oxalsäure und behandelt sie dann mit Härtemitteln.

Aus einem Gemisch von gebranntem mit Alaunwasser getränktem Gips, Leim, Wasser, Alaun und Harz erzielt man eine zur Herstellung von Stuckdekorationen geeignete Masse (Ronen Pauline Boughton in Winsted, D. R. Patent Nr. 43140 (Conn. V. St. A.)

Glaspulver setzt dem Gelatine-, Wasser-, Glyzerin- und Formaldehydgemisch Georges Emile Hollier (französisches Patent Nr. 387538) zu.

Die Herstellung negativer körperlicher Nachbildungen von Natur- und Kunstgegenständen wird nach der Erfindung Heinrich Lauwenburg in Paris dadurch bewirkt, daß man den schwach eingefetteten Gegenstand mit einer Masse aus Leim und Glyzerin begießt und diese Masse mit Eisenazetat, Chromsäure oder dergl. härtet (D. R. Patent Nr. 13447). Der Masse kann ein Farbstoff zugesetzt werden. Um den Eingüssen mehr Durchsichtigkeit und Halt zu geben, wird eine Unterlage von Zeug, Papier oder Fasern mit der flüssigen Masse so innig verbunden, daß Unterlage und Masse ein Ganzes bilden.

Zur Herstellung keramischer Artikel soll auch das Gemisch von Leim, Kolophonium, Leinölfirnis, schwacher Essigsäure, Kaliumchromat, Zelluloid und Kalk dienen, das Carl Weigel in Prag zusammengestellt und „Elfenit“ genannt hat (britisches Patent Nr. 24002/1892).

Holzersatzstoffe gewinnen ferner Samuel James Devine und John Rowell in [illegible] aus Torfmehl, Leim, Stärke und Tannin oder Formaldehyd (britisches Patent Nr. 5870/1909).

Neuerdings hat Heinrich Lienekogel (amerikanisches Patent Nr. 980807, französisches Patent Nr. 414831) aus Fasern, Leim, Tannin, hygroskopischen Substanzen, Harzalkalilösung, Kautschuk und Öl plastische Massen gewonnen.

b) Massen aus Kleber und anderen Kolloidstoffen vegetabilischer Herkunft.

Gegen Wasser unempfindlich ist die Masse, die resultiert, wenn der in Wasser unlösliche Rückstand eines aus Mehl angefertigten Teiges, der in erster Linie aus Kleber besteht, mit einem feinpulverisierten Füllmittel, wie Kork oder einer anderen körnigen oder faserigen Substanz (sowie ev. mit Glyzerin) mischt und das Gemisch vor, während oder nach dem Durchkneten auf etwa 95 bis 120° C. erhitzt (William Painter in Baltimore, D. R. Patent Nr. 102369, amerikanisches Patent Nr. 684522).

Kleber wird ebenso wie kleberhaltiges Material durch Behandeln mit Formaldehyd in Massen übergeführt, die geruch- und geschmacklos, völlig widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit, fäulnisbeständig und antiseptisch sind und sich mit anderen Substanzen wie Glyzerin, Holz, Stein, Wasserglas, Firnis, Lack, Gummi und Füllkörpern aller Art mischen lassen (Dr. Leopold Sarason in Berlin, D. R. Patent Nr. 121437).

Aus Abfällen der Boraxfabrikation und löslichen Alginaten stellt die Liverpool Borax Company Limited in Liverpool eine plastische Masse her (britisches Patent Nr. 4193/1907).

Arthur Schaar in Hamburg empfiehlt die Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifungen aus einem Gemisch von Kolloidstoffen vegetabilischer Herkunft, Glyzerin, Salizylsäure, Tannin, Lysoform und eventuell Hexamethylentetramin (D. R. Patente Nr. 214399 und 216107, britisches Patent Nr. 23264/1908, österreichisches Patent Nr. 41158, französisches Patent Nr. 395875.

Digitized by Google

c) Plastische Massen aus Horn bezw. keratinhaltigen Stoffen.

Platten von kompakter Hornsubstanz gewinnt man nach dem Vorschlage von Julius Plathe in Berlin dadurch, daß man Hornspäne in einer Lösung von Borsäure und einer organischen Säure zum Aufquellen bringt, sie dann in geschlossenen Formen auf 120° erhitzt und endlich preßt (D. R.-Patent Nr. 14657).

Abfälle von Hörnern, Rinds- oder Pferdehufen werden nach dem Verfahren von Joseph Pöenhner in Tyrnau (Ober-Ung.) mit Schwefelsäure zersetzt, gekocht und dann zwischen erhitzten Platten nach Zusatz eines Bindemittels (Traganth, Gummi arabicum) gepreßt (D. R.-Patent Nr. 29805). Man erhält so Kunsthorn.

Aus Büffelhornspitzen stellt Eduard Reese in Wien (D. R.-Patent Nr. 25395) Billardbälle her. Zu diesem Zwecke erweicht er die ersteren und preßt sie in Kugelform. Um den Bällen das Gewicht der Elfenbeinbälle zu geben, legt man den Bällen Metallstäbe bei. In gleicher Weise gehen Maurice Levy, Alfred Rankin und Leon Bryn vor (britisches Patent Nr. 20144/1893).

Keratinhaltige Massen (Klauen, Haare, Hufe, Nägel, Wollreste, Federn, Hornmehl, Hornspäne usw.) werden in alkalischen oder schwefelalkalischen Lösungen gelöst, mit Füllstoffen (wie Kasein, Farbstoffen oder dgl.) versetzt und durch Mineralsäure oder Gerbsäure also der Lanugingerbsäure nahestehende Verbindungen gefällt, worauf sie gepreßt und getrocknet werden (Bernhard Moritz in Borissow [Rußland], D. R.-Patent Nr. 109737).

Homogen soll die Hornmasse (Hornplatten) sein, die durch Erhitzen (Schmelzen) von rohem, feinst gepulvertem Hornmehl und Zusammenpressen der Schmelze durch einen Druck von 250 Atm. erhalten wird (G. Hirsch in Menkenhof b. Livenhof [Rußland], D. R.-Patent Nr. 120067, britisches Patent Nr. 20368/1902, österreichisches Patent Nr. 786, amerikanisches Patent Nr. 659358).

Hornartige plastische Massen erhält man nach dem Verfahren von Dr. Julius Hoffmann in Kroisbach b. Graz dadurch, daß man Keratinsubstanzen, wie Horn, Haare und dgl. mit verdünnter Mineralsäure bei etwa 70° C behandelt und dann der Einwirkung eines alkalisch wirkenden Stoffes (Alkalilauge) so lange aussetzt, bis eine Quellung der Masse eintritt, zum Zwecke durch Kompression der letzteren ein hornartiges Endprodukt zu erhalten, das durch Formaldehyd gehärtet werden kann (D. R.-Patent Nr. 184965, österreichisches Patent Nr. 26702, französisches Patent Nr. 360895).

Fischbeinartig ist die Masse, die man nach W. A. C. Hankemöller in Amsterdam (D. R.-Patent Nr. 91825, amerikanisches Patent Nr. 676134) durch Einwirkenlassen von Chromsalzen (Chromalaun) auf in gleicher Weise wie beim vorhergehenden Verfahren entfettete und ihres Kalkphosphatgehaltes beraubte Knochen gewinnt.

A. Lang kocht Rohhorn in einem Fettstoff (Oel) (französisches Patent Nr. 411321).

Aus Horn oder anderen Gelatine enthaltenden Stoffen, Alkalilösungen und Chromgelatine oder dgl. gewinnen Emanuel Tossini, Michel Holmann und Adolf Benoli in Czernowitz einen Ebonitersatz (belgisches Patent Nr. 10371/1908).

Hornabfälle und ähnliche Substanzen lassen sich dadurch in plastische gummiähnliche Massen überführen, daß man sie mit Phenolen oder Anilin vorbehandelt, sie unter Zusatz von Harzen, Gummi, Kohlehydraten, Zellulosehydraten, Leim, Kasein oder dgl. mit oder ohne Zusatz von Glyzerin, Oelen, Fetten, Faktis bei 120—150° zusammenpreßt (Dr. C. Claessen in Berlin, D. R.-Patent Nr. 216214).

Horn oder Klauenabfall behandelt Rudolf Rensch in Wien (österreichisches Patent Nr. 45412) mit Alkali zwecks Entfettung und Auflockerung, färbt und feuchtet sie mit Ammoniak-Lösung an und preßt sie schließlich.

Haare werden nach dem D. R.-Patent Nr. 69406 (Paul Dame und Léon Pendhon in Paris, britisches Patent Nr. 12596/1892) in der Weise in eine dem Fischbein ähnliche Masse übergeführt, daß man sie mit erwärmten Alkalien beizt, mit Essigsäure nachbehandelt und dann preßt.

Durch Mischen ausgewaschener und mit Kalk und Kochsalz behandelter vegetabilischer Fasern (Reisstroh) und mit alkalischen Lösungen behandelter Haare, sowie Hinzufügen von Leim und Alaun zu dem Gemisch stellt Senshiro Matsunawa in Tokio eine plastische Masse her (amerikanisches Patent Nr. 955421).

d) Plastische Massen aus Knochen.

Entleimte und gereinigte Knochen werden nach dem Vorschlage von Cesare Martini in London solange mit einer beschränkten Menge Wasser gekocht, bis die Knochengelatine teilweise löslich geworden ist, worauf man die Masse preßt (britisches Patent Nr. 26045/1896).

Fein gepulverte Knochen, vegetabilisches oder tierisches Elfenbein oder ähnliche fein gepulverte Albumin oder Kleber enthaltende Stoffe verwendet Isaiah Smith Hyatt in Paris, um aus ihnen mit Hilfe von Alkalisilikat plastische Massen herzustellen (D. R.-Patent Nr. 5557).

Entfettete und entkalkte Knochen- oder Osseinfasern ergeben beim Verweben, Verfilzen oder beim Vereinigen unter hohem Druck eine plastische Masse, die sich zur Herstellung verschiedener Gegenstände eignet und auch einen Lederersatz darstellt (Joseph Roß Hunter in Philadelphia, D. R.-Patent Nr. 179833, britisches Patent Nr. 2455/1905, französisches Patent Nr. 351346).

Ferner verarbeitet Hunter Knochen in der Weise zu einem Stoffe von faseriger Struktur, daß er die mit Salzsäure ausgelaugten und entfetteten Knochen nach vorangegangenem Verfahren in einer Schlagmaschine zermürbt und sodann in einer sogenannten Reißmaschine in Fasern beliebiger Form und Größe zerteilt (D. R.-Patent Nr. 196257, französisches Patent Nr. 351754). Die erhaltenen Produkte eignen sich vorzüglich als Füllstoffe für Gummiteile, Dampfrohrschutzmäntel und sonstige Isolierzwecke.

Aus Knochen hergestellte Gegenstände werden zwecks Herstellung von Bernsteinimitationen in mit Kaliumbichromat versetztem Pflanzenöl gekocht, bis das Oel schäumt, dann nach langsamer Abkühlung aus dem Oel herausgenommen und poliert (Paul Heller in Erlangen, D. R.-Patent Nr. 70211).

e) Plastische Massen aus Blut und sonstigen tierischen Stoffen.

Blut verwendet Wilford Leonhard Palmer in New York zur Herstellung verschiedener Gegenstände. Zu diesem Zwecke trocknet man das Blut, pulverisiert es fein und preßt es hierauf in erhitzten Formen. Wird die Ware aus der Form genommen, so ist sie polierfähig. Um den Fabrikaten größere Festigkeit zu verleihen, wird dem Blut nach der Pulverisierung wenig Knochenmehl und Leim zugemischt (D. R.-Patent Nr. 2211).

Zur Herstellung von [illegible] empfiehlt Robert Sellner in Berlin Packpapier, aufgewalzte Pappe, mit (Pferde- oder Rinder-)Blut getränkten Papier, Leinen, Stoff, Pappe, Baumwolle oder endlich an

Google

Gemisch feiner Sägespäne mit Blut (D. R.-Patent Nr. 5137).

Zwecks Herstellung von Hartgummi bereitet Siegbert Frohwein in Köln a. Rh. Blut dadurch vor, daß er Blutkuchen nach dem Abtropfenlassen bäckt und mahlt (britisches Patent Nr. 13698/1895).

Mittels Formaldehyd koaguliertes Blut verwendet Heinrich Flüger in Frankfurt a. M. zur Erzeugung einer plastischen Masse. Er setzt vor der Beimischung des Formaldehyds dem Blut essigsauren Kalk und pulverförmigen Talk sowie Farbstoffe zu (D. R.-Patent Nr. 187479).

Schweineblut, Portlandzement und Gips sind die Bestandteile des Stein- oder Holzersatzes nach der britischen Patentschrift Nr. 2442/1907, amerikanisches Patent Nr. 888853 (Jakob Loefer in Lima [Ohio]).

Dr. Marcus Herzmann in Wien gewinnt wasserdichte plastische Massen in der Weise aus Blut, daß er dieses oder Blutkuchen mit Aluminiumhydroxyd gemischt, oxydiert. Hierbei kann die Aluminiumverbindung ganz oder teilweise durch Zelluloseazetat bzw. Nitrozellulosederivate oder Zelluloselösungen oder in Alkali gequollene Zellulose ersetzt werden. Zwecks Erhöhung der Festigkeit des Endproduktes behandelt man die Masse mit Trimethylamin und setzt zur Erzielung der Geschmeidigkeit in Wasser unlösliche Glyzeride oder Pektinstoffe zu (österreichische Patente Nr. 29551, 29831, 29832).

Dauernd elastisch sind die albuminhaltigen Massen, die man erzielt, wenn man den Albuminaten Hydroxyde des Aluminiums, der Metalle der Eisengruppe, des Zinks und dgl. zusetzt (A. W. H. F. Ch. Clausen-Kaas in Kopenhagen, D. R.-Patent Nr. 136603, britisches Patent Nr. 2843/1902).

Behandelt man Tierhaut mit Kalk, Schwefelnatrium und Kaliumbichromat, trocknet sie, schert, preßt sie stark zusammen und imprägniert sie mit Kautschuk, Lack oder Firnis, so entsteht nach Angabe der Patentschrift Nr. 72923 (britisches Patent Nr. 11521/1892) ein Fischbeinersatz (Louis Meek in Lemberg).

Pergamentierte Häute werden nach dem Verfahren von John Patrick O'Donnell in Westminster dadurch erhalten, daß man Felle zunächst von den Haaren befreit, die Häute sodann zunächst in ein Kaliumbichromat- und dann in ein Schwefelnatrium- oder Kalziumbad einbringt. Auf diese Weise erhält man nach dem Trocknen der Produkte einen Elfenbeinersatz (britisches Patent Nr. 13596/1894). F. Hartmann in Berlin dagegen will das gleiche Ziel dadurch erreichen, daß er die enthaarten und von den Sehnen befreiten Häute erst mit nassem Wasserdampf behandelt, dann in ein Terpentinbad einbringt und schließlich an freier Luft trocknet (britisches Patent Nr. 14697/1894).

Als Elfenbeinersatz verarbeitet J. A. Schweitzer in Steine (Frankreich) Häute durch Behandeln mit Bichromat und Sulfitlösungen (amerikanisches Patent Nr. 582960).

Tierische Abfälle werden nach der Erfindung von A. Geyer junior in Tottenham und Herbert Edward Mc Krall in London zu plastischen Massen verarbeitet, indem man den mit Alkali vorbehandelten Abfällen wie Leder, Häute, Hefe, Horn, Knochen und dgl. Bitumen zusetzt, das zuvor zweckmäßig mit Petroleumrückständen, tierischem Fett, Leim oder leimgebenden Substanzen und Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt wurde (D. R.-Patent Nr. [illegible], britisches Patent Nr. 15129/1906, österreichische Patente Nr. [illegible] 181 und [illegible] 887).

Tierische Stoffe (Fische) werden nach dem Verfahren der Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij (französisches Patent Nr. 416644) gekocht, eingedampft, mit Formaldehyd und Schwefel gemischt und dann erhitzt (vulkanisiert). Das dabei entstehende Produkt kann als Kautschukersatz dienen.

Ein Ersatz für Kautschuk wird nach A. Geyer junior in Bexley Heath (Gr.-Brit.) gewonnen, wenn leimgebende Abfallprodukte, Wasser, Öl, Schwefel, chromsaure Salze und zinnsaures Natrium gemischt werden und die Mischung auf etwa 100° erhitzt wird (D. R.-Patent Nr. 208450, britisches Patent Nr. 9094/1907, amerikanisches Patent Nr. 892846).

Hornähnlich sind die Massen, die nach der Erfindung Eugen Jetter in Erfurt aus rohen Häuten entstehen, wenn man letztere zunächst in eine Lösung von Leim, Gelatine, Eiweiß, Kasein, hierauf in eine [illegible] einbringt und endlich mit Härtemitteln behandelt (französisches Patent Nr. 330006, österreichisches Patent Nr. 15103, amerikanisches Patent Nr. 749217).

Tierische Gewebe, Leim und (oder) Gelatine und Kaliumbichromat sind die Bestandteile der plastischen, kautschukartigen Masse der britischen Patentschrift 15115/1896 (Jeannie Moerell in Glasgow).

Joseph Beler in Hoxton will künstliches Elfenbein aus tierischen Bestandteilen, wie Muskeln usw., dadurch erzeugen, daß er sie nach geeigneter Reinigung in eine Eisenvitriollösung und sodann in alkoholisches Kaliumkarbonat einbringt (britisches Patent Nr. 10193/1895, vergl. auch britisches Patent Nr. 2090/1896, G. L. A. Kuhlemann und Joseph Beler in London).

Fischbeinartig ist das Produkt, das durch Tränken von Sehnen, Flechsen oder Hornröhren von Rindvieh mit einer Chromsalzlösung entsteht, der zweckmäßig Kochsalz zugesetzt wird (W. A. C. Henkemöller in Amsterdam, D. R.-Patent Nr. 90312, britische Patente Nr. 1214/1896, 12591/1898 und 13242/1896).

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

A. Martens, Ueber die technische Prüfung des Kautschuks und der Ballonstoffe im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. (Sitzungsberichte Akad. d. Wissenschaften.)

a) Rohkautschukprüfung. Es handelt sich zunächst darum, den Anteil an wertvoller Masse in der zum Verkauf angebotenen Ware festzustellen, d. h. zu ermitteln, wieviel Wasser und unabsichtlich beigemengte wertlose Bestandteile eine Probe hat. Die zu prüfenden Proben werden zerkleinert und zwischen kalten oder geheizten Walzen bei reichlichem Wasserzufluß gewaschen, wobei die mechanischen Verunreinigungen fortgespült werden und der Kautschuk als rohes Fell (Haut) gewonnen wird. Der Gewichtsverlust beim Waschen (Waschverlust) dient zur Feststellung des Handelswertes, wobei zugleich auch aus der Erfahrung am Aussehen der Häute, am Geruch und an anderen Merkmalen festgestellt wird, welchen Ursprungs der Rohkautschuk ist und welchen Wert für die Fabrikation derselbe voraussichtlich haben wird. — b) Der technische Wert des Kautschuks ist vor allem an Hand von Vulkanisationsversuchen zu beurteilen; der Kautschuk nimmt in der Wärme und unter Druck Schwefel und andere Körper in sich auf und ändert durch diesen Vorgang seine Eigenschaften ganz erheblich; er erhält auf diese Weise seine große Elastizität und kann durch Formen, Pressen und Zusammenkleben in [illegible] übergeführt werden, oder er wird hart, sauber bearbeitbar und polierfähig (Hartgummi). Die Eigenschaften der in der Technik gebrauchten Gummiwaren sind in hohem Maße von dem Grade und der Art der Vulkanisation abhängig; der fertige Gummi ändert seine Eigenschaften — je nach Zusammensetzung und Behandlung — stark und mehr oder weniger schnell — [illegible]. In erster Linie interessieren den Verbraucher der

Digitized by Google

Kautschukwaren deren Festigkeitseigenschaften. Im Materialprüfungsamt erkannte man bald die Unzulänglichkeit der von der Praxis meist benutzten stabförmigen Proben für den Zugversuch und fand, daß dafür am besten ringförmige Proben zu verwenden seien. Die Proberinge haben bei 4 mm Quadratquerschnitt einen inneren Durchmesser von 44,6 mm; sie werden aus besonders für den Versuch aus den zu prüfenden Kautschukmischungen hergestellten Platten mit einer kleinen Stanzmaschine unter Benutzung von Führungsstangen und Ringmessern erzeugt; die Ringe müssen überall rechteckigen Querschnitt haben. Zu den Versuchen wird ein Festigkeitsprüfer [illegible] von der Firma L. Schopper in Leipzig benutzt. Die Kautschukringe werden über zwei Rollen gelegt, von denen die obere auf Kugellagern möglichst reibungsfrei läuft, während die untere, mit einem gezahnten Rad versehen, in die Zahnstange eingreift und dadurch zwangsweise in Umdrehung versetzt wird; der belastete Ring wandert während des ganzen Versuches über die Rollen, so daß der Ring in seinem ganzen Umfange gleichmäßig beansprucht wird. Die Prüfmaschine ist so eingerichtet, daß die Kraftmessung durch eine Neigungswage geschieht, deren Pendel in seinem größten Ausschlage beim Reißen der Probe in dieser Stellung durch Sperrklinken festgehalten wird, so daß man die Kraftablesung in aller Ruhe nach Beendigung des Versuches machen kann. Außerdem besteht an der Einrichtung die Dehnungsablesung, die an einem Maßstabe geschieht, der sich, von der unteren Rolle mitgenommen, relativ gegen die obere Rolle verschiebt; die Verbindung zwischen der unteren Rolle und dem Dehnungsmaßstab wird im Augenblick des Bruches unterbrochen. — Die Nachdehnung und [illegible] (Nachvulkanisation) wird im Amt [illegible] studiert. — Dauerprüfungsmaschinen. Eine von Geh. Rat A. Martens angegebene, von L. Schopper gebaute Maschine prüft vier Ringe gleichzeitig unter oftmaligem Wechsel der Zugspannungen zwischen einem Kleinstwert und einem Höchstwert; jede Beanspruchung wird gezählt; sobald der Ring zerreißt, stellt das Zählwerk der Maschine still. Die im Laufe der Zeit unter den dauernden Beanspruchungen auftretenden bleibenden Veränderungen werden in ihrer Vordehnung stets unter der gleichen Belastung des Ringes gemessen. — Bei einer anderen Maschine (auch L. Schopper) wird ein Streifen aus einer Gummiplatte oder aus einem Tuch, das aus einzelnen Gummi- oder Stofflagen zusammengesetzt ist (Gummireifen für Automobile), durch zwei rechts und links angebrachte Spiralfedern mit einer bestimmten Anfangsspannung versehen und nun mittels des geschlitzten hin- und hergehenden Schiebers fortwährend zwischen zwei Walzenpaaren hin- und hergezogen. Die belastete Probe wird hierbei in ihrer Mitte hin und wieder gebogen (geknickt) und dadurch auf Lockerung der Verbindung zwischen ihren einzelnen Lagen und auf Zerrüttung des Kautschuks beansprucht. — Eine dritte, im Amt selbst nach Geh. Rat A. Martens Angaben gebaute Dauerversuchsmaschine dient dazu, Kugeln von 30 mm Durchmesser in einem V-förmigen Kanal unter starker Belastung umlaufen zu lassen; dabei wird die stark zusammengedrückte Kugel gewissermaßen in sich selbst zerrieben und zugleich oberflächlich abgenutzt; die Art der Abnutzung und deren Stärke ist außerordentlich charakteristisch für die verschiedenen Gummimischungen. — Geh. Rat Martens hat noch einen speziellen Apparat zur Prüfung von Gummiwalzen für Schreibmaschinen entworfen; die Walze wird auf einer schweren Unterlage gelagert und mit einem kleinen elektromagnetischen Hammer ähnlich wie in der Schreibmaschine angeschlagen.

II. Die Ballonstoffprüfung. Die technische Prüfung des Luftballonstoffs erstreckt sich auf die Ermittelung der Stoffart, des Dichtungsmittels für den Stoff, der Stoffestigkeit, der Durchlässigkeit für Gas und Wärme, sowie seiner Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit, endlich des Reibungswiderstandes gegen bewegte Luft. — Dem Luftschiffbauer ist zunächst die Festigkeit und die Ausdauerfähigkeit des Stoffes wesentlich; diese Eigenschaften sind in erster Linie abhängig von der Faserart und von der [illegible] technischen Gewebe, mit dem die Faser [illegible] verarbeitet ist; die Faserart wird durch das Mikroskop festgestellt, die Festigkeit wird durch Schoppersche Festigkeitsprüfer ermittelt; letztere Prüfungen werden an 50 mm breiten Streifen nach zwei oder drei Hauptrichtungen vorgenommen. Man hat sich neuerdings bemüht, womöglich Prüfungen vorzunehmen, die unmittelbar einen Ausdruck für die Ballonfestigkeit geben. Geh. Rat A. Martens hat einen Zerplatzapparat konstruiert, bei dem man ein kreisförmiges Stück des zu prüfenden Stoffes luftdicht einspannt und dann von einem Behälter aus [illegible] mit der Luftpumpe das kreisförmige Stoffstück bis zum Zerplatzen aufbläst; der zum Zerplatzen erforderliche Luftdruck wird am Manometer abgelesen und zugleich wird die bis zum Zerplatzen eingetretene Wölbhöhe in der Mitte der Stoffscheibe gemessen; der Zerplatzdruck ist (bei Benutzung der gleichen Stoffsorten für den Versuch) abhängig von der Größe des Ringdurchmessers. — Für die Stoffdichtigkeit ist von [illegible] ein Undurchlässigkeitsprüfer angegeben worden, der in folgender Weise wirkt: die Stoffprobe wird zwischen zwei trichterförmige Glasgefäße eingespannt; in das eine Gefäß tritt Luft und Wasserstoff ein, während die durch das andere Gefäß geleitete Luft den diffundierten Wasserstoff mitnimmt; letzterer wird in dem Apparat über Palladiumasbest zu Wasser verbrannt, wodurch die durchgegangene Wasserstoffmenge gemessen wird. — Ein Wärmedurchlässigkeitsprüfer ist von Prof. [illegible] zusammengestellt worden; zum Vergleiche werden [illegible] über schwarze Gefäße gespannt, in denen [illegible] die Proben Thermoelemente angebracht sind, mit denen die Wärmegrade gemessen werden, die sich bei verschiedener Bestrahlung im Gefäß einstellen. —e.

Berichte aus der Kautschuk-Literatur

Bearbeitet von Dr. H. Loewen in Berlin.

Alexander, Dr. Paul. Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse. 3. Mitteilung über Nitrosite. (Z. f. ang. Chem. 24, 680; Gi.-Ztg. 25, 1109, 1115 [1911].)

Die Arbeit stellt eine Antwort auf die Veröffentlichungen von Harries und von Gottlob dar (Z. f. ang. Chem. 20, 1969 bzw. 2213 [1907].). Drei Fragen werden im wesentlichen behandelt: 1. „Entsteht [illegible] bei den Harries'schen Versuchsbedingungen das Nitrosit c von Harries?" Gottlob prüfte nicht diese Frage, sondern nur die, warum Alexander andere Resultate erhielt als Harries, und letzterer fand in Gottlobs Untersuchungen die volle Bestätigung seiner Theorie, daß nämlich bei der Nitrierung quantitativ ein Produkt der Formel $C_{10}H_{15}O_7N_3$ entsteht, das analytische Bedeutung besitzt. Alexander beweist nun an Hand der gleichen Angaben Gottlobs, daß das für analytische Verwendung allein in Betracht kommende, eventuell quantitativ erhältliche primäre Nitrosit nicht die Formel $C_{10}H_{15}O_7N_3$ haben kann, und daß andrerseits die Bildung dieser Zusammensetzung, die Gottlob in Händen hatte, nicht quantitativ zu erhalten ist. Dabei erweist sich die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen von Harries und Alexander als ziemlich irrelevant. 2. „Entsteht [illegible] unter den von Alexander eingehaltenen Versuchsbedingungen das Nitrosit von Alexander?" An der quantitativen Entstehung einer Substanz $C_{10}H_{15}O_6N_2$ hält Alexander nicht fest. Hingegen spricht die Ausbeute an Nitrosit, die [illegible] und mehr über der berechneten Menge liegt. Bestätigt und durch Versuchsergebnisse erläutert wird ferner die Angabe, daß bei der Nitrierung CO_2 entwickelt wird; der höchste der in einer Tabelle niedergelegten Werte (Gi.-Ztg.) beträgt 88,0% der Theorie, berechnet auf 1 CO_2 auf $C_{10}H_{16}$. — Damit ist aufs neue bewiesen, daß das Nitrosit „c" von Harries ($C_{10}H_{15}O_7N_3$) nicht quantitativ sich bilden kann. — Versuche, eine reine Substanz $C_{10}H_{15}O_6N_2$ sowie andere höher oxydierte Körper zu fassen, blieben ergebnislos, andere, um salzartige Verbindungen der Nitrosite mit Basen darzustellen, sind im Gange. 3. „Ist die Reaktion zwischen Kautschuk und Salpetersäure geeignet für die quantitative Bestimmung des Kautschuks anzuwenden?" Für Rohkautschuk ist die Frage zu bejahen, da man bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen genügende Konstanz der Ergebnisse erzielen kann. Der Harriessche Berechnungsfaktor $\frac{136}{289}$ ist als empirischer Wert zu betrachten. Zur Bestimmung von Kautschuk in vulkanisiertem Material empfiehlt Alexander die Methode nicht mehr, wohl aber zur Ermittelung des Vulkanisationskoeffizienten, wobei er gegen einen Einwand von Hinrichsen (Der Kautschuk und seine Prüfung von Hinrichsen und Memmler, S. 139), die Gegenwart schwefelhaltiger mineralischer Füllstoffe die Bestimmung nicht beeinträchtigt. Loewen.

Bedermann. Gummigewinnung in Siam und Indochina. (Gi.-Ztg. 25, 1087 [1911].) L.

Bakelite-Gesellschaft m. b. H.: Hartgummiersatz aus Phenolen und Formaldehyd. (Gi.-Ztg. 25, 1085 [1911].)

Wahrung ihres Standpunktes gegenüber Dr. B. (Gi.-Ztg. 25, 961 [1911].) L.

Vorschläge zur einheitlichen Ausführung von Versuchen zur Ermittelung des Wertes von Kautschuk. (Internationale Kautschuk-Prüfungskommission.) (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5021.)

Der Aufsatz besteht wesentlich aus der ausführlichen Wiedergabe der Vorschläge von Dr. F. Frank nach Ind. Rub. Journ. 41, 744 (s. a. Gi.-Ztg. 25, 990), aus neuen Vorschlägen von d. Breuil zur mechanischen Prüfung von Kautschuk und aus der Kritik der Frankschen Vorschläge. Wegen der Vorschläge von Breuil seien Interessenten auf das Original verwiesen, einmal, weil sie noch zur Diskussion stehen, dann, weil sie bei ihrer prägnanten Form der auszugsweisen Wiedergabe sich entziehen. Aus der Kritik an Frank sei hervorgehoben, daß den Viskositätsmessungen mit großer Vorsicht begegnet werden muß, weil sie in hohem Grade von der Vorbehandlung des Kautschuks, der Temperatur und Dauer der Lösung und anderen Faktoren abhängen, wodurch die einheitliche Bewertung der Resultate erschwert wird. Loewen.

Jumelle, Henri: Einige Latices und einige Gummi und Harzsorten aus West-Madagaskar. (Fortsetzung.) (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5023.) L.

De Wildeman, E. Die Ausbeutung und Kultur der Kautschukpflanzen. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5028.) L.

De Wildeman, E. Die Kultur und Ausbeutung der Heven in Holländisch Guyana. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5048.)

Pittier, H. Die Arten der Gattung Castilloa. Betrachtungen über ihre Kultur. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5011.) L.

Ferrand, C. Bemerkung über eine neue Art der Ausbeutung der Funtumia in ihrer natürlichen Heimat. III. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5016.) L.

Vernet, G. Hevea, Verteilung und Annäherung der Zapfschnitte. (Le C. et la G.-P. 1911, S. 5050.) L.

Arbeiten des National Physical Laboratory. (Ind. Rub. Journ. 41, 915, 962 [1911].)

Auszugsweise Wiedergabe interessanter Kapitel aus dem Bericht des genannten Laboratoriums: Ebonit-Untersuchungen. Isolations-Untersuchungen für das Engineering Standards Committee. Isolations-Prüfung. Aeronautisches. Untersuchung der elektrischen Widerstandskraft von Micanit. Erhitzen von Kabeln. L.

Digitized by Google

Gibson, W. T.: Bodenfruchtbarkeit und Kautschukkultur. (Ind. Rub. Journ. 41, 917, 1033 [1911].) L.

Smith, Harry, S.: Castilloa-Anbau in Mexico und Zentral-Amerika. Bericht an das Landwirtschaftsamt (board), Trinidad. (Ind. Rub. Journ. 41, 978, 1029 [1911].) L.

Hinrichsen, F. Willy, und Marcusson, Julius: Zur Kenntnis der Kautschukharze. 2. Abhandlung. Nach Versuchen von H. Quensell. (Z. f. ang. Chem. 24, 725 [1911].)

Das umfangreiche, experimentelle Material ist in einer Reihe von Tabellen niedergelegt. Die Zusammenfassung des Resultats wird am besten mit den Worten der Verfasser gegeben: „1. Kautschukharze besitzen zum weitaus größten Teil optische Aktivität. Ausnahmen bilden nur wenige, vorwiegend von Heveaarten [illegible] Sorten wie Parakautschuk. 2. Die optisch aktiven Harze weisen in der Regel hohe Gehalte (über 50%) an unverseifbaren Anteilen auf. Die Aktivität reichert sich in den unverseifbaren Anteilen an. 3. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten auch für vulkanisierte Materialien. 4. Als Träger der Aktivität kommen nur die [illegible] in Frage. Die Derivate (Oxydationsprodukte) des Kautschukkohlenwasserstoffs selbst sind optisch inaktiv." Loewen.

Ueber die Fabrikation von gummielastischen Bändern und Litzen. Aus der Zeitschrift „Die gesamte Bandindustrie", Leipzig, Jahrgang 1910, Nr. 2 u. f. (Gl.-Ztg. 25, 853, 911, 935, 996, 1031, 1075 [1911].)

H. Pennon, Kautschuk in Holländisch-Guyana. (Ind. Rub. World 43, 118, 149, 199, 44, 221 [illegible] [1911].) [illegible]

Kautschuk-Marktbericht der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien. (Chemisches Laboratorium für Handel und Industrie Dr. Rud. Henriques Nachf. Dr. Ed. Marckwald.) (Gl.-Ztg. 25, 1150 [1911].) L.

Methoden der Heißvulkanisation. (Anonym.) (Gl.-Ztg. 25, 1148, 1115 [1911].) L.

Als Methoden der Heißvulkanisation sind angeführt: 1. Salz- oder Oelbäder. 2. Sattdampf. 3. Ueberhitzter Dampf. 4. Druckluft oder Preßgas, direkt oder indirekt erhitzt. 5. Preßwasser, Quecksilber etc. 6. Lebhafte Dampfzirkulation. 7. Gasstrom direkt oder indirekt erhitzt unter beliebiger Pressung. 8. Unterdruck, eventuell mit Ueberdruck abwechselnd, dabei Luftströmung. 9. Verpressung in Luft, Gas oder Wasser und darauf folgende Erhitzung in verschiedener Weise. Die nach Patentschriften [illegible] Einzelheiten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe, zumal ohne Zufügung der Figuren. L.

Jumelle, Henri und Perrier de la Bathie, H.: Die Kautschukpflanzen von Nord-Madagaskar. (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, 5130 [Mai].) L.

— — — — **Die Kautschukpflanzen von West- und Südwest-Madagaskar.** (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, S. 5153 [Mai].) L.

Coyle, V.: Ein Feind des „Ceara" in Deutsch-Ost-Afrika. (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, S. 44 [Mai].) L.

Pauli, M.: Ueber die Viskosität der Kautschuklösungen und die Vorschläge von Frank. (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, S. 5198 [Mai].)

Verschiedene Faktoren machen es unmöglich, aus den Viskositätsmessungen vergleichende Schlüsse über die Qualitäten verschiedener Kautschuksorten zu ziehen. Frühere Versuche [illegible] in Cumol bringen den Verf. dazu, der Methode jeden Nutzen für die Kautschukwertbestimmung abzusprechen. L.

Beadle, F.: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Fortsetzung.) (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, S. 5120 [Mai].)

Die Reihe der Trockenapparate wird geschlossen mit der Beschreibung des Vacuum-Trockenschrankes von David Bridge & Co. (2 Abbildungen). Es folgen die Maschinen für die Zubereitung des Kautschuks für die Verarbeitung [illegible], zunächst Masticatoren und Blockpressen, ebenfalls mit vielen Abbildungen, sowie Angabe der herzustellenden Platten. L.

Vernet, G.: Ueber die zweckmäßige Länge der Zapfschnitte und die Häufigkeit der Behandlung. (Le Caoutch. et la Gutta-P. 1911, 5148 [Mai].) L.

Crossley Watson: Essigsäure-Koagulation auf Pflanzungen. (Ind. Rub. Journ. 41, 1203 [1911].)

Durch Versuche in [illegible] wird die zur Koagulation beste Essigsäuremenge sowie das Minimum und Maximum bestimmt, [illegible] in verdünntem Latex [illegible] nach Fällung bemerkt. (Zahlen sind im Original einzusehen.) [illegible] der Verfasser zu beobachten, ebensowenig fand er eine wesentliche Abhängigkeit der Einwirkungsdauer des Kautschuks von der Menge der zugefügten Säure. Loewen.

Hinrichsen, F. Willy: Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. (Koll. Zt. 8, 245 [1911, Mai].)

Der erste Teil der Arbeit gibt in kürzerer Form den Inhalt des gleichbetitelten Aufsatzes in dieser Zeitschr. (Heft 3, S. 41) wieder, auf den hier verwiesen werden kann. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Forschungen der [illegible]. [illegible] zeigte man, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsam fortschreitende Schwefelbindung in vulkanisiertem Kautschuk [illegible]. Einige experimentelle Beobachtungen mitgeteilt, aus denen dieses weitergehende Schlüsse [illegible], daß bei [illegible] Temperatur (? und 60°—90°) die Zunahme an gebundenem Schwefel (nach ½ Jahr resp. 20 Tagen) [illegible] konstant ist. Es soll durch ähnliche Versuchsanordnungen die Kinetik der Vulkanisationsvorgänge, die Vulkanisierbarkeit verschiedener Kautschuksorten, sowie der Einfluß verschiedener Füllstoffe untersucht werden. Außerdem sind Versuche über die Wirkung höherer Drucke und weitere Verfolgung der Probleme der Kaltvulkanisation in Arbeit. Loewen.

Hinrichsen, F. Willy: Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation. Bemerkung zu der Veröffentlichung von H. Bysow. (Koll. Zt. 8, 250 [1911, Mai].)

Gegenüber Bysows Bemerkungen Koll. Zt. 8, 209 [1911, April] konstatiert der Verf., daß er nie eine Ansicht über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Schwefelbindung geäußert hat. Daß kaltvulkanisierter Kautschuk mehr Schwefel als Chlor gebunden hält, hat Verf. schon früher zusammen mit Kindscher (Koll. Zt. 6, 202 [1910]) gezeigt. Weitere Versuche über den Gegenstand sollen bald veröffentlicht werden. L.

Patent-Bericht.

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 235258 vom 2. 2. 1910. Dr. Karl Joseph Pabst in Klosterneuburg, Nied.-Oesterr. Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Lincrusta, Mosaik u. dgl. Vorliegende Erfindung besteht darin, daß als gleichwertiger Ersatzstoff für Kork zur Linoleum-, Lincrusta- und Mosaikherstellung Maiskolben und gegebenenfalls noch die Stauden und Wurzeln von Mais verwendet werden. Es hat sich gezeigt, daß namentlich die entkörnten und getrockneten Maiskolben einen Stoff darstellen, der dem Kork in vielen Eigenschaften äußerst ähnlich ist und ihn sogar übertrifft. Dies bezieht sich namentlich auf die eigenartige Elastizität, Leichtigkeit, auf die Schalldämpfung, die Isolierfähigkeit und insbesondere auch auf die schwere Verbrennbarkeit. Namentlich wegen der letzteren Eigenschaft stellt sich der Preis für die Herbeischaffung des Rohmaterials an die Verwendungsstelle äußerst niedrig. Da die Maiskolben und auch die Stauden und Wurzeln als Viehfutter wegen ihrer [illegible] Beschaffenheit nicht in Betracht kommen, wegen ihrer schweren Brennbarkeit aber auch nicht als Feuerungsmaterial brauchbar sind und deshalb von den Landwirten als nicht verwendbarer Abfall behandelt werden, so sind für die Herbeischaffung des Rohmaterials in der Regel nur wenig mehr als die Frachtkosten aufzuwenden. Obwohl die Maispflanze bereits zur Herstellung vieler Artikel empfohlen wurde, ist doch der Vorschlag [illegible] gemacht worden, insbesondere auch die Maiskolben zur Linoleumherstellung zu benutzen. Bei der bisherigen Verwendung der Maispflanze handelt es sich nur um Faserstoffe, die aus der Maisfaser oder Staude dargestellt wurden. Die Fasern wurden u. a. auch zu Fußmatten verarbeitet. Da die Faser aber viel zu brüchig ist, konnte sich das Fabrikat nicht halten. Es ist auch vorgeschlagen worden, Maisabfälle als Feueranzünder, Brenn- und Räuchermaterial zu verwenden. Hierzu eignet sich aber Mais nicht, da namentlich die Maiskolben ebenso wie bekanntlich Kork nur bei hoher Hitze verbrennen. Beide Stoffe glühen gewöhnlich nur an, [illegible] also nur bei einer ständigen Feuerung. Dies bestätigt die Tatsache, daß die Maisabfälle heute fortgeworfen werden, und die Landwirte in keiner Beziehung irgend eine Verwendung dafür haben. [illegible] die Verwendung als [illegible] empfohlen, der aus den Stauden durch Zusammenpressen mit kleinen [illegible] hergestellt wurde. Für die Benutzung von Mais als Füllstoff für Linoleum eignen sich am besten als Ausgangsmaterial die entkörnten und getrockneten Kolben, da diese bei der Vermahlung ein dem Kork [illegible] gleiches grießförmiges, leichtes Mehl liefern. Weniger geeignet, aber [illegible] noch als Beimischung [illegible] und die gemahlenen Stauden und Wurzeln, die ein schwereres Mehl ergeben. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 47443. Max Kurz in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Dachbedeckung. In die in üblicher Weise imprägnierte Dachpappe werden Eisenspäne in einer dünnen Schicht eingepreßt, so daß sich ein ganz dünnes Eisennetz über die Pappe bildet, das die Feuersicherheit, Tragfähigkeit und Dauerhaftigkeit der Pappe erhöht. d.

Amerikanisches Patent Nr. 965344. Bertrand S. Summers in Port Huron (Mich.). Linoleumprodukt und seine Herstellung. Man mischt [illegible] und zwar die Holzsubstanz [illegible] geeigneten [illegible], gibt eine geringe Menge Harz zu, erhitzt die Mischung und mischt sie mit einem [illegible]. K.

Künstliche [illegible] (Patentklasse 29a und b.)

D. R.-P. [illegible] vom 16. VIII. 1910. Dr. Franz [illegible] in [illegible]. Verfahren zur Herstellung [illegible]. Nach [illegible] Verfahren erhält man eine gereinigte [illegible] Zusätze oder [illegible]. Durch [illegible] des Rohstoffes [illegible] ein [illegible] Bad [illegible] Wärme [illegible]. Die Ausführung des Verfahrens ist sehr einfach und gestaltet sich [illegible] folgendermaßen: Das [illegible] Schwefelkohlenstoff [illegible] Produkt [illegible] [illegible] die flüssige Viskose [illegible] und in zerteiltem Zustand in beliebigen geeigneten Bad eingepreßt [illegible]

gegen Wasser oder verdünnte Alkalilauge dialysiert. Diese Apparate sind am besten so eingerichtet, daß sie die Rohviskose ruhend oder in Bewegung in dünner Schicht mit möglichst großer Oberfläche der Einwirkung der dialysierenden Mittels aussetzen. So kann man z. B. den Osmoseapparat, wie er in der Zuckerindustrie zur Reinigung der Melasse durch Dialyse gebraucht wird, benutzen. Die Wirkung der Dialyse auf die Rohviskose besteht darin, daß letzterer bei genügend langer Dauer der Dialyse alle diese löslichen Schwefelverbindungen entzogen werden. Ist reines Wasser zum Dialysieren verwendet worden, so erhält man eine reine wässerige Lösung von Natriumzellulosexanthogenat, welche auch frei ist von überschüssigem Alkali. Sie zeigt jedoch große Neigung zur Abscheidung der Zelluloseverbindung, weshalb man ihr zweckmäßig einen Zusatz von Natronlauge gibt, um sie haltbarer zu machen. Die gereinigte Viskose ist nach dem Filtrieren und eventuell Reifen zu jeder beliebigen Verwendung geeignet. Man kann die Viskose auch im Zustand der Reife z. B. gegen Natronlauge dialysieren, so daß man sie sofort nach der Reinigung und Filtrierung verbrauchen kann. Die Verwendung von frisch bereiteter Rohviskose hat indessen den Vorteil, daß man die Dialyse gleichzeitig mit der Reifung ausführen kann, so daß die Reinigung somit mit keinem Zeitverlust verbunden ist. Die neue gereinigte Viskose soll als Ersatz der Rohviskose bei der Herstellung von künstlicher Seide, künstlichem Roßhaar, Films oder Apprêts Verwendung finden. S.

D. R. Patent Nr. 235134 vom 1. 8. 1905. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Textilfäden aus wässerigen Zelluloselösungen. Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Textilfasern und anderen Zellulosegebilden aus wässerigen Zelluloselösungen, das darin besteht, daß der aus der Spinndüse austretende Faden unter Vermeidung jeder Unterbrechung durch alle Zwischenstufen des Fällens, Waschens, Trocknens, Spulens und Zwirnens unter steter Spannung hindurchgeführt wird. Es war überraschend, daß das Trocknen unter Spannung und ohne störende Bräunung ausgeführt werden konnte, wenn der erste Zellulosehydratfaden um einen rotierenden, auf 100° C. und mehr geheizten Metallzylinder von genügendem Durchmesser herumgeführt wurde. Das Ausbleiben der erwähnten Bräunung läßt sich so erklären, daß sich unter dem Einfluß des heißen Zylinders um jeden Faden eine Dampfhülle bildet, die einerseits die unmittelbare Berührung mit dem heißen Metall aufhebt und andererseits augenblicklich und ohne Schaden die Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers bewirkt. Schon 1 bis 1,60 m Weglänge auf der heißen Metallfläche schnell zurückgelegt, genügen, um sofort einen glänzenden, gleichmäßigen trockenen Faden zu liefern. Zur Durchführung des Verfahrens werden die aus den Düsen austretenden und u. U. zu Bündeln vereinigten Fäden über eine die Abzugsgeschwindigkeit regelnde Vorrichtung, z. B. eine Walze oder ein sich zwischen zwei Walzen bewegendes Tuch ohne Ende, der geheizten Trockentrommel entgegengeführt, unterwegs durch geeignete Flüssigkeiten, wie Säuren, Salzlösungen, Wasser oder Spiritus, von anhaftenden Chemikalien befreit und schließlich von einer Aufwickel- oder noch besser unmittelbar einer Zwirnspule aufgenommen. K.

Französisches Patent 12629 vom 31. VII. 09. Zusatz zum französischen Patent 394402. H. L. J. Chavassieu, Neues Verfahren zum Auflösen von Albuminoidstoffen. Statt wie im Hauptpatent (vergleiche das entsprechende schweizerische Patent 1 266, „Kunststoffe", 1. Jahrgang, Nr. 2, Seite 33) auf Proteinstoffe Aetzalkali und Schwefelkohlenstoff nacheinander einwirken zu lassen, gelangen hier Alkalisulfokarbonate zur Anwendung. Man gibt zum Beispiel 1 kg Kasein zu 3 kg Natriumsulfokarbonatlösung von [illegible]%, mischt durch und gibt 2 l Wasser zu. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und das Gemisch löst sich nach und nach zu einer sehr viskosen Lösung. Die Viskosität läßt sich herabsetzen durch Zusatz von 200—400 g einer 1%igen Natronlauge. Die Lösung wird gefällt durch Bleiazetat, es bildet sich eine unbeständige Verbindung aus Schwefelkohlenstoff, Protein und Blei. Sich selbst überlassen erstarren die Lösungen nach einigen Tagen zu einer elastischen, hornartigen Masse. Je weniger Natronlauge man zusetzt, desto langsamer findet diese Koagulierung statt. Erhitzt werden die Lösungen durch konzentrierte Lösungen von Ammoniaksalzen, besonders Ammoniumsulfat in Form einer plastischen, [illegible] Masse, die durch Behandlung mit starken, verdünnten Säuren unlöslich wird. S.

Französisches Patent 42008 vom 12. XI. 1909. J. M. de Smeesters, Einrichtung zum Gießen von Überzügen. Es handelt sich um eine weitere Ausbildung der Vorrichtung, die Pigulier und die Société H. Frenkel & Cie. zum Überziehen von Geweben angegeben haben (vergl. Kunststoffe, 1. Jahrgang, Nr. 1, Seite 22, linke Spalte, Absatz 2). Statt der dort verwendeten einen Zuführungsvorrichtung für Zelluloselösung werden hier zwei Zuführungsvorrichtungen benutzt, die in gleichen Abständen voneinander um die rotierende, gravierte Walze angeordnet sind. Es können auch je nach der gewünschten Dicke des Produktes noch mehr Zuführungsrohre vorgesehen sein. Die nacheinander aufgebrachten Schichten haften aneinander, das Produkt wird gleichmäßig und läßt sich leicht aus der gravierten Walze entfernen. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b).

D. R.-Patent Nr. 234482 vom 18. [illegible] 1909. Emile Poisot in Gien (Loiret), Frankreich. Verfahren zur Herstellung von schwammförmigem Kautschuk. Ein als elastischer Ueberzug bei Fahrrädern oder Rädern für Wagen, Automobile usw. geeignetes Produkt wird gewonnen, wenn man z. B. 10 kg Gummi (in Stücke zerkleinerter Kautschuk) mit 1 kg einer wässerigen Ammoniaklösung, die 21% Ammoniakgas enthält, mischt, 1 kg Schwefel zulegt, hierauf das Ganze in einem Mischapparat zu einer homogenen Paste mischt und diese im Autoklaven mit Hilfe von Wasserdampf während einer Stunde bei einem Druck von ungefähr 4 kg vulkanisiert. Weniger gut ist das Produkt, das man aus 10,0 kg Gummi (zerkleinerter Kautschuk), 1,0 kg Schwefel, 10 kg Faktis und 2,3 kg Ammoniaklösung (12%) erhält. K.

D. R.-Patent Nr. 231741 vom 5. 3. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen. Als Schellackersatz oder zur Herstellung harzartiger Körper sollen die Produkte Verwendung finden, die man durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd mit Hilfe von Säuren erhält, wenn man die Reaktion durch Zusatz von Salzen der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalzen der Formaldehydsulfoxylsäure unterdrückt. Z. B. werden 1000 Teile Phenol mit 1000 Teilen Formaldehydlösung und 10 Teilen Salzsäure (20° Bé) vermischt und das Gemisch bis zur Ölabscheidung gekocht. Alsdann werden 17 Teile formaldehydsulfoxylsaures Natrium zugegeben, wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt. Die dabei resultierende wasserklare, fast farblose Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, undurchsichtigen, pinselbaren, in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslichen Masse, die beim Schmelzen auf etwa 140° harzartige Produkte gibt. An Stelle von Phenol können seine Homologen, wie Kresole, an Stelle von Formaldehyd dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Substanzen verwendet werden. K.

Britisches Patent Nr. 4080/1910. Wladimir Filosofoff in Constantinopel. Zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. Man mischt eine Glyzerin- und Gelatinelösung in heißem Zustande mit Tannin und dann mit Formaldehyd, worauf dieses Material in geeigneter Weise weiter behandelt und abgekühlt wird. K.

Britisches Patent Nr. 5514/1910. Frederick Charles [illegible] in [illegible]. Eine zur Herstellung einer [illegible] Masse für [illegible] o. dgl. geeignete Masse. Man mischt gelbes Harz (Resina flava), [illegible] Americanum, Guajakharz, Kolophonium oder Pix nigra, Benzoëgummi, Kino, Schellack, Cake lac, Laccin, Pix burgundica, Juniperusgummi, Drachenblut, Mastix, Saccharum purificatum und Kampfer, [illegible], Borax und Permanganat. K.

Britisches Patent Nr. 5854/1910. Thomas [illegible] in Colombo, Ceylon. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk. Um den Kautschuk aus dem Milchsaft abzuscheiden, verwendet man einen Elektrolyseur, der eine bewegliche Anode und eine ebensolche aus einem endlosen Bande bestehende Kathode besitzt. K.

Britisches Patent Nr. 7153/1910. Charles Paul Bary in Paris. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk. Man läßt Kohlenwasserstoffe oder andere Lösungsmittel auf den Kautschuk bei einer Temperatur, bei der die Dissoziation der Polyprensulfide eintritt, in Gegenwart eines den freiwerdenden Schwefel bindenden Metallpulvers einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 8591/1910. James Cyrill Whitley in Hollins (New York). Widerstandsfähige Masse. Gut getrockneter Kork wird stark gepreßt, gemahlen oder anderweitig zerkleinert, dann mit Kautschuk innig gemischt und endlich gepreßt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 8780/1910. William Mc Laughlin and James Houghton in Birmingham. Verfahren, um Glimmer für elektrische Zwecke zusammenzukleben. Glimmer wird mit Hilfe von Magnesiumsulfatlösung und dgl. in einen Brei oder dgl. übergeführt und dann getrocknet. K.

Britisches Patent Nr. 9636/1910. James Burton Bromwell in London. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man gibt Zellulose wie Baumwolle in eine Fettsäure (Buttersäure) und dann in ein vegetabilisches oder animalisches Öl, worauf man Schwefelchlorid zufügt. Die Zellulose wird dadurch in Lösung gebracht und hierauf neutralisiert man die gebildeten Säuren. Es bildet sich nach einstündigem Stehen eine homogene Masse. K.

Britisches Patent Nr. 14553/1910. Emile Leglene in Arezzo (Italien). Ein als Ersatz für Leder, Kautschuk usw. geeignetes Produkt. Filz wird mit Kautschuk, der einen geringen Zusatz von Teer erhalten hat, imprägniert, gepreßt und schließlich vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 119693. George Mercelis. Verfahren zur Herstellung einer widerstandsfähigen Masse. Man imprägniert geeignete Fasermaterialien (Wolle, Baumwolle) mit (dem Doppelten ihres Gewichtes) Kautschuk oder einer entvulkanisierten Kautschuklösung, preßt die halbtrockene Masse und vulkanisiert sie. K.

Französisches Patent Nr. 423215. [illegible] Gesellschaft m. b. H. Verfahren zur Herstellung geformter Körper wie Knöpfe usw. Pulverförmige, natürliche oder künstliche Harze oder Kaseinpasten werden in Formen gepreßt und die erhaltenen noch porösen Körper mit Farbstoffen oder dgl. verziert und endlich gehärtet. K.

Französisches Patent Nr. 133842. Henri Lorrain, Paris. Zur Herstellung von Puppenköpfen, -Körpern, -Gliedern und anderen Artikeln. Man mischt außerordentlich innig eine Leimpaste und Papierpulver. K.

Französisches Patent Nr. 121220. Wladimir Plinatus. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen mit Hilfe leimartiger Substanzen, wie Gelatine, und geeigneter Lösungsmittel. Man verwendet ganz oder teilweise (durch Erhitzen) zersetztes Glycerin und eventuell noch andere Substanzen, um die Gelatinemassen zu härten. K.

Französisches Patent Nr. 474334. Léon Fillier jun. Produkt bestimmt den Kautschuk gegen Angriffe zu schützen und seine Festigkeit zu erhöhen. Man mischt Gummiarabicum, Schwefel, Talk, Eisenoxyd und Asbest und macht das Gemisch mit destilliertem Wasser flüssig. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 58588. Ernst Seidel in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlleder und ähnlichen Produkten. Man behandelt ein aus Tierhäuten durch Kochen, Pressen, Quetschen usw. hergestellten zweckmäßig in Längs- und Querfaser gelagertes kardiertes Vlies mit Gerbstoffbrühe, wäscht es gut aus, behandelt es hierauf eventuell mit dünner Tonerdeacetatlösung und trocknet es schließlich in gut warmer Luft. Das erhaltene Produkt wird wechselweise mit drei Flüssigkeiten behandelt, von denen die erste durch Lösen geeigneter Federharze (wie Guttapercha, Balata) in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw. und weitere Behandlung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Benzin usw. gewonnen wird und durch Lichtwirkung ausgereift werden kann, die zweite aus Kautschukersatz aus harzenden Oelen und die dritte aus hochgradig oxydierten harzenden Oelen gewonnen wird. Die Sättigung der Produktes mit diesen Flüssigkeiten wird solange fortgesetzt, bis das Endprodukt nach seiner letzten Trocknung das vorher erfahrungsgemäß festgesetzte Gesamtgewicht erreicht hat. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 17556. Fritz Lehmann in Dresden. Verfahren zur Herstellung eines elastischen Schaumes durch mechanische Bearbeitung einer Kautschuklösung. Nach der Erzeugung des Schaumzustandes und vor bezw. nach der der Letzteren folgenden Fixierung (durch Heiß- bezw. Kaltvulkanisation) wird das Lösungsmittel wieder entfernt, um ein völlig unquellbares und unlösliches Produkt zu erzielen. Die Austrocknung des Schaumes nach erfolgter Fixierung, sowie die Heißvulkanisation erfolgt eventuell unter einem von außen wirkenden Gegendruck, der die gleiche Höhe hat wie der Druck des in den Zellen eingeschlossenen Gases. Behufs Fixierung von Kautschukschwamm durch Kaltvulkanisation wird die Vulkanisierflüssigkeit erst nach erfolgter Schaumbildung in den Schaum eingeführt und damit innig gemischt. Bei der Kaltvulkanisierung des Schaumes wird das Schwefelchlorür in abgemessener Menge in gasförmigem Zustand vor oder nach erfolgter Schaumbildung eingeblasen und mit einer Schlag- oder Mischvorrichtung in die Lösung mechanisch hineingeschlagen. Zwecks Vermeidung späterer Oxydation des Kautschukschwammes wird reiner Stickstoff in die Lösung hineingeschlagen. Durch mechanisches Zerreißen des Schaumes erhält man Schwämme. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 17401. Kaspar Winkler in Zürich. Verfahren zur Herstellung von [illegible]. Getrockneter Torf wird mit Mineralsäuren, wässerigen Salzlösungen oder Gemischen beider gekocht, getrocknet oder mit in gleicher Weise vorbehandelten pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen gemischt und die so erhaltene Masse wird mit an Linolein und Linolsäure reichen Oelen, Holzölen, bezw. den daraus abgeschiedenen Fettsäuren, die durch Schwefel und Schwefel abgebende Substanzen in Faktis oder durch Sauerstoff abgebende Stoffe in Oxysäuren verwandelt sind, vermischt und hierzu werden basische Metallkarbonate eventuell auch feingemahlene Kohle zugesetzt. Das Ganze wird hoch erhitzt und unter starkem Druck erkalten gelassen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 47671. Hans [illegible] in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse. Kasein, Stärke, Glyzerin, Paraffin werden mit α-Naphtholsulfosäure gemischt und das Gemisch wird gewalzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 47679. Waldemar Marchand in Mülhausen i. Els. und Haigasun D. Manlisadjian in Basel. Verfahren zur Herstellung eines unverbrennbaren Zelluloidersatzes, insbesondere für Films, Präge- und Druckformen u. dgl. Acetylcellulosen werden nach bekannten Methoden mit Phenol-, Kresol-, Naphtholestern oder Thioestern oder deren Derivaten vereinigt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 17775. Léon Tarral und Georges Nath in Neuilly s. Seine (Frankreich). Verfahren zur Darstellung mehr oder weniger elastischer Produkte sowie harter und halbharter Massen. Ammoniak, Amine oder solche Stoffe, die leicht Ammoniak oder Amine abspalten, werden mit mit Halogenschwefelverbindungen behandelte fette Oele, oxydierte geschwefelte oder geschwefelte und oxydierte oder polymerisierte fette Oele und andere Fettstoffe, die Glyzeride ungesättigter Fettsäuren enthalten, im allgemeinen alle Fettkörper, die befähigt sind, mit Chlorschwefel Additionsprodukte zu bilden, eventuell in Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Natriumazetat, Kalziumkarbonat, Kupferchlorür zur Einwirkung gebracht. Die so hergestellten Produkte können durch die Einwirkung der Wärme, oxydierender Mittel oder beider polymerisiert werden. Auch kann man sie mit Schwefel oder Halogenschwefelverbindungen vulkanisieren, eventuell vor der Polymerisation. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zur Erhöhung der Kunstseidenzölle in Deutschland. In Deutschland beträgt der Zoll auf künstliche Seide (ungezwirnt oder einmal gezwirnt) ungefähr 30 Mk., gefärbt (auch weiß gefärbt) 40 Mk., zweimal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt 50 Mk. für 100 Kilogramm. Nun sind augenblicklich Bestrebungen im Gange, die teils von den Vereinigten Kunstseidenfabriken Frankfurt a. M., teils vom Zentralverband deutscher Industrieller ausgehen, die Zölle auf Kunstseide auf den [illegible] Satz von 300 Mk. zu erhöhen. Gegen diesen Antrag wendet sich eine Denkschrift des Vereins deutscher Seidenwebereien in Düsseldorf, welche zunächst darauf hinweist, daß in Belgien, Oesterreich, Schweiz, Italien, England die Kunstseide zollfrei eingehe. Frankreich erhebt allerdings einen Eingangszoll von 300 Fr. für 100 kg Kunstseide, da es seine natürliche Seidenzucht schützen will, was für uns nicht in Betracht kommt. Bei einem höheren Zoll auf Kunstseide würde auch eine Erhöhung der Zölle auf kunstseidene Artikel aller Art stattfinden müssen, in Frankreich zahlen die kunstseidenen Gewebe 400 Fr. pro kg. Ferner würde die deutsche Ausfuhrfähigkeit sowohl von Krawattenstoffen, in denen heutzutage sehr viel Kunstseide verarbeitet wird, als auch von seidenen Bändern und den sogenannten Barmer Artikeln durch eine Verteuerung des Rohmaterials Kunstseide infolge einer Zollerhöhung ohne Zweifel in Frage gestellt, besonders im Hinblick auf die gerade in letzter Zeit infolge verschiedener Umstände erstarkte Konkurrenz in der Schweiz, in Belgien und Böhmen, der die Kunstseide zollfrei und demnach billiger zur Verfügung steht.

Neue Rohzelluloidfabrik. Die [illegible] Zelluloidwarenfabrik [illegible] Wolff beabsichtigt in ihrem Fabrikanwesen eine Anlage für Rohzelluloidherstellung einzurichten.

Kunstseidefabrik in Tubize. Die in der Hauptversammlung vom 22. April beschlossene Erhöhung des Aktienkapitals um 11800 Vorzugsaktien (Zehntel) wird vom 15. bis 25. Juni vorgenommen. Die neuen Aktien werden zu 340 Fr. ausgegeben, wovon je 25% bei der Zeichnung, am 30. Juni, 31. August und 31. Oktober zahlbar sind. Die alten Vorzugsaktien haben ein Bezugsrecht im Verhältnis von zwei neuen für fünf alte. Falls ein Rest bleibt, können die Vorzugsaktien und in zweiter Linie auch die gewöhnlichen Aktien zeichnen. Die Zeichnung findet in Brüssel bei der Banque d'Outremer, der Société Française de Banque et de Dépôts und der Société Belge de Crédit Industriel et Commercial et de Dépôts statt.

Kunstseidefabrik in Holland. Unter dem Namen „Nederlandsche Kunstzijdefabriek" wurde eine neue Aktiengesellschaft gegründet, welche ihren Sitz in Arnheim hat. Die Gesellschaft beabsichtigt den Bau einer Kunstseidefabrik, die Anfertigung und den Verkauf dieser Seide und verwandter Artikel. Das Stammkapital beträgt 1 000 000 Gld., eingeteilt in 1000 Aktien von je 1000 Gld., wovon 200 plaziert und voll eingezahlt. Direktor ist Dr. J. C. Hartogs, Amsterdam, während zu Kommissaren ernannt wurden J. Balthazar in Boom, Prof. Dr. A. F. Holleman, Amsterdam, Mr. W. van Hoogenhuyze, Scheveningen, F. H. Fentener van Vlissingen, Utrecht, Dr. jur. J. Bredt, Haag. Die Dauer der Gesellschaft ist auf 71 Jahre festgesetzt.

Deutsche Kunstleder-A.-G. in Kötitz bei Coswig. Die Generalversammlung beschloß die Erhöhung des Kapitals um 1 Mill. Mk., sowie den Erwerb der Kunstlederfabrik Bockhacker in Gummersbach gegen Gewährung von 600000 Mk. in neuen Aktien. Auf die restlichen neuen Aktien wird den Aktionären das Bezugsrecht im Verhältnis von 4 zu 2 zu 130 pCt. eingeräumt. Der Geschäftsgang und der Eingang von Ordres seien bei beiden Werken sehr günstig. Zur Angliederung der rheinischen Gesellschaft wird den „Leipz. Neuest. Nachrichten" geschrieben: Aus den sehr eingehenden Darlegungen der Verwaltung ging hervor, daß für die „Kötitzer" Gesellschaft die Anziehungskraft für die Verschmelzung mit „Bockhacker" weniger zu suchen ist in dem bilanzmäßigen Werte der rheinischen Gesellschaft, als vielmehr in dem Umstande, daß die Bockhacker'sche Konkurrenz für die sonst in dieser Hinsicht nahezu unbedrängte Deutsche Kunstleder-A.-G. recht unangenehm fühlbar zu werden begann und zwar aus dem Grunde, weil das rheinische Werk infolge überaus geschickter Verbesserungen seiner Fabrikationsmethoden ein Fabrikat, wie es die Kötitzer Gesellschaft nicht nur qualitativ zu erreichen vermochte, sondern auch noch billiger herstellen konnte. Dies äußerte sich auch bald in der Rentabilität des rheinischen Unternehmens, das sein erstes Betriebsjahr noch mit 25000 Mk. Verlust abschloß, im zweiten Jahre aber bereits über 50000 Mk. Reingewinn auf ein Stammkapital von 500000 Mk. erzielte. Die schnelle, auf innerer Kraft beruhende Entwicklung der Bockhacker'schen Gesellschaft und der Wunsch der Kötitzer Gesellschaft, ihre dominierende Stellung auf dem Kunstleder-Markte zu behaupten, ließen es der Verwaltung ratsam erscheinen, die nominal 500000 Mk. Bockhacker'schen Stammanteile gegen Gewährung von nominal 600000 Mk. eigenen Aktien (die zurzeit an der Dresdener Börse mit etwa 194 Proz. bewertet werden) zu erwerben. Die Kosten

Digitized by Google

und Auslagen der Verschmelzung gehen zu Lasten der Kölner Gesellschaft, die außerdem einem ihrer Verwaltungsmitglieder für die erfolgreiche Anbahnung der Fusion eine Vergütung von 20 000 Mk. gewährt. Von den 100 neuen Aktien, die der [illegible] erhält, unterliegen ... einer Sperre bis 1913. Die übrigen 500 000 Mk. neue Aktien der Deutschen Kunstleder-A.-G. werden zur Betriebsmittelstärkung emittiert und zu 125 Proz. einem unter Führung des Bankhauses Gebr. Arnold stehenden Konsortium mit der Maßgabe übergeben, die neuen Aktien auf seine Kosten an der Dresdener Börse einzuführen und den Aktionären zu 130 Proz. je zwei (nicht drei) neue auf neun alte Aktien anzubieten. Dividendenberechtigt sind die neuen Aktien bereits ab 1. Januar 1911.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 343. **[illegible] Oel.** Zollsatz 20 Mark für einen Doppelzentner. Das [illegible] Oel ist eine bräunliche, zähe, klebrige, schwach nach Terpentin riechende Masse. Es besteht nach dem Gutachten eines vereideten Chemikers aus Leinöl, dem Harz zugesetzt ist. Die Ware kennzeichnet sich somit als Linoleumzement und ist wie Oelzement zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Linoleumzement“ und Stichwort „Oelzement“.) Die Ware soll zur Herstellung von Linoleum Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 664. **Waterproof Paper.** Zollsatz 12 Mark für einen Doppelzentner. Nach der chemischen Untersuchung besteht die als Waterproof Paper bezeichnete, fast farblose, gelblich durchscheinende Ware in Papier, das mit einer Mischung von Tragant und Gelatine getränkt und dadurch für seinen Sonderzweck brauchbar gemacht ist. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Papier“ Ziffer 11.) Die Ware soll als Verband- oder Packstoff Verwendung finden. Herstellungsland ist Japan.

Tarifnummer 343. **Crushed Drier (Siccativ).** Zollsatz 25 Mark für einen Doppelzentner. Eine trübe ölige Flüssigkeit von dunkler Farbe, der gekochtem Leinöl als Trockenmittel (Siccativ) zugesetzt werden soll. Sie enthält nach der chemischen Untersuchung 3,1 Prozent Mineralstoffe und 96,9 Prozent organische Substanz. Die Mineralstoffe enthalten Blei und Mangan. Die organische Substanz setzt sich aus einem verseifbaren Anteil von 19,1 Prozent und einem unverseifbaren Anteil von 77,8 Prozent zusammen. Jener besteht fast vollständig aus Harzsäuren, dieser hauptsächlich aus Mineralöl. Die Ware ist hiernach als eine Auflösung von Harz in Mineralöl anzusprechen und als Lackfirnis zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Lacke“ Ziffer 1.) Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 358. **Undinol.** Zollsatz 100 Mark für einen Doppelzentner. Undinol ist eine orangegelbe Flüssigkeit von einem Geruch nach Tannenduft, die als Zusatz von Bädern verwendet werden soll und nach der Angabe des Fragestellers aus 60 Prozent weingeistfreier Seifenlösung, 40 Prozent Koniferenextrakten und -Oelen, sowie geringen Spuren von Anilinfarbstoff besteht. Diese Angaben wurden im wesentlichen von der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe bestätigt und als wesentlicher Bestandteil das ätherische Koniferenöl bezeichnet, das wegen seiner erfrischenden und belebenden Einwirkung auf die Haut vielfach als Zusatz zu Bädern Verwendung findet. Die Flüssigkeit geht in kleinen, 4½ Zentimeter hohen Fläschchen ein, die eine Etikette mit der Aufschrift „Undinol mit Tannenduft“ tragen. Die Ware ist als anderweit nicht genanntes Riechmittel zu verzollen. (Amtlicher Waren-Verzeichnis Stichwort „Riech- und Schönheitsmittel“ Ziffer 4.) Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 456. **Gelber Verdichtungsstoff.** Zollsatz 70 Mark für einen Doppelzentner. Die als gelber Verdichtungsstoff bezeichnete Ware besteht in einem leinwandbindigen, ungefärbten, unbedruckten baumwollenen Gewebe ohne Verbindung mit Metallfäden, das mit Leinöl ohne Zusatz eines Farbstoffs getränkt, dadurch aber nicht vollständig wasserdicht geworden ist. Das Gewebe hat ein Gewicht von 167,2 Gramm auf einen Quadratmeter Grundfläche und 27 Fäden in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 Millimeter im Geviert. Die Behandlung des Gewebes mit Leinöl ist als Zurichten (Appretieren) anzusehen. Die Ware ist nach Tarifnummer 456 mit 70 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Gewebe“ Ziffern 3 und 4.) Die Ware soll zum Wasserdichtmachen von Schuhwerk Verwendung finden. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 396. **Wasserdichte, mit Zellhorn, dem Aluminiumpulver beigemischt ist, überstrichene Gewebe.** Zollsatz 90 Mark für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als „Projektionsbild-Auffangschirm“ (Projektions-[illegible]wand) bezeichnete Warenprobe stellt sich als ein dichtes, graublau gefärbtes, leinwandbindiges, baumwollenes Gewebe dar, das einseitig mit einem silberartig glänzenden metallischen Ueberzuge versehen ist. Die chemische Untersuchung hat ergeben, daß sich beim Behandeln der Probe mit Petroläther nur kleine Mengen eines fettartigen Stoffes lösen, der in der Hauptsache aus Leinölfirnis besteht. Durch Behandeln mit warmem Azeton ging ein farbloser Stoff in Lösung, während ein metallisches Pulver, das sich als fein gepulvertes Aluminium erwies, und das baumwollene Gewebe zurückblieb. Die Azetonlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine hornartige weiße Masse, die in der Flamme äußerst rasch verpuffte und nach dem Kochen mit Natronlauge beim Zusammenbringen mit Diphenylamin-Schwefelsäure eine starke Blaufärbung gab. Kautschuk und Guttapercha wurden darin nicht nachgewiesen. Im übrigen erwies sich das Gewebe als wasserdicht. Nach diesen Untersuchungsergebnissen besteht der das Gewebe wasserdicht machende Ueberzug aus einer Mischung von Zelluloidlösung und Aluminiumpulver, die aufgestrichen und glatt gewalzt worden ist. Waren von dieser Beschaffenheit sind als wasserdichte, mit Zellhorn, dem Aluminiumpulver beigemischt ist, überstrichene Gewebe zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Gewebe“ Ziffer [illegible] und Anleitung für die Zollabfertigung Teil III [illegible].) Verwendungszweck: Bespannen von Projektionsschirmen. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 601. **Zellhornplatten mit bearbeiteter Oberfläche (Elfenbeinnachahmung).** Zollsatz 30 Mark für einen Doppelzentner. Die vorliegende Probe ist ein Abschnitt von Zellhornplatten von 0,81 Millimeter Dicke, 20,5 bis 22,7 Zentimeter Länge und 6 bis 6,8 Zentimeter Breite. Die Probe hat einen gelblichen Farbenton und zeigt die dem Elfenbein eigentümliche Maserung. Auf der einen Seite ist sie rauh, denn sie zeigt deutlich die Schneidrillen. Die andere Seite weist keine solchen auf; diese treten aber bei der Behandlung eines Abschnittes der Probe mit heißem Wasser und Essigäther hervor. Die Platte ist also einseitig bearbeitet (mattiert) worden. Das Ende eines Blockes kann die Platte nicht gebildet haben, denn dann würden durch die Behandlung mit heißem Wasser und Essigäther auf der einen Seite keine Schneidrillen hervorgerufen worden sein. Waren von Beschaffenheit der Probe sind als bearbeitete Elfenbein nachahmende Zellhornplatten zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhorn“ Anmerkung sowie Stichwort „Elfenbein“ Absatz 2 und Anmerkung.) Die Ware soll zur Herstellung von Kämmen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 601. **Zellhornplatte mit polierter Oberfläche (Schildpattnachahmung).** Zollsatz 200 Mark für einen Doppelzentner. Die vorliegende Probe ist ein Abschnitt von Zellhornplatten von 1,45 Millimeter Dicke, 20,5 bis 22,7 Zentimeter Länge und 5 bis 6,6 Zentimeter Breite. Die Probe ist poliert und kennzeichnet sich als eine Nachahmung von Schildpatt. Waren von Beschaffenheit der Probe sind als polierte, Schildpatt nachahmende Platten aus Zellhorn zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Schildpatt“ und Anmerkung.) Verwendungszweck: Herstellung von Kämmen. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 635. **Zellhornplatten mit bearbeiteter Oberfläche (keine Nachahmungen von Elfenbein, Perlmutter oder Schildpatt).** Zollsatz 100 Mark für einen Doppelzentner. Die vorliegende Probe ist ein Abschnitt von Zellhornplatten von 1,94 Millimeter Dicke, 20,9 bis 22,5 Zentimeter Länge und 6 bis 6,5 Zentimeter Breite. An der Probe, die eine grauweiße Farbe und ein mattes, nicht glänzendes Aussehen hat, sind Schneidrillen nicht vorhanden. Diese sind, wie die Behandlung eines Abschnittes der Probe mit heißem Wasser und Essigäther ergeben hat, durch Pressen der Platte in warmem Zustand beseitigt worden. Waren von der Beschaffenheit der Probe sind als an der Oberfläche bearbeitete Platten aus Zellhorn (keine Nachahmungen von Elfenbein, Perlmutter oder Schildpatt) zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhorn“ Ziffer 2 und Anmerkung.) Die Ware soll bei der Herstellung von Kämmen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 694. **Künstliche, teilweise aus Karborund bestehende Schleif- und Wetzsteine.** Zollsatz 24 Mark, vertragsmäßig 12 Mark für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als Karborundumsteine bezeichneten Waren von der Beschaffenheit der Probe stellen sich dar als viereckige Steine von hellgrauer Farbe von etwa 13 Zentimeter Länge, 5 bis 6 Zentimeter Breite und 2 bis 2,8 Zentimeter Stärke. Sie sollen zum Schärfen von Werkzeugen verschiedener Art dienen. Nach der chemischen Untersuchung enthält die Masse der Steine neben Tonerdesilikat und größeren Mengen freier Kieselsäure etwa 20 Prozent Karborundum (Siliciumkarbid). Waren von Beschaffenheit der Proben sind als künstliche, teilweise aus Karborund bestehende Schleif- und Wetzsteine zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Karborundwaren“ Ziffer 1 und Stichwort „Schleif- und Wetzsteine“ Ziffer 1.) Die Pappschachteln, in denen die Schleifsteine eingeführt werden sollen, gehören zum Reingewichte der Ware. (Taraordnung Paragraph 4 Ziffer 8.) Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 263. **Zerbrochene abgespielte Grammophonplatten.** Zollsatz 10 Mark für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als zerbrochene abgespielte Schallplatten bezeichneten Warenproben stellen sich als Bruchstücke von abgespielten Grammophonplatten dar. Sie sollen nach Abkochen und Zermahlen unter Zusatz von Leim oder Schellack zu neuen Grammophonplatten verarbeitet werden. Nach der technischen Untersuchung enthalten die Proben 68,2 Prozent mineralische Stoffe (Kalksilikate), 28,4 Prozent Schellack, 1,5 Prozent petrolätherlösliche Stoffe (anscheinend Fett- und Mineralölrückstände), 3,8 Prozent Kohle. Zerbrochene abgespielte Schallplatten nach Art der Proben können ihrer ganzen Form und Beschaffenheit nach zu keinen anderen Zwecken, als der Rohstoff, von dem sie herstammen, verwendet werden. Sie sind deshalb wie dieser Rohstoff zu behandeln, und, da dieser nach seiner Zusammensetzung, insbesondere wegen des Ueberwiegens seiner mineralischen Bestandteile, zu den aus mineralischen Stoffen unter Verwendung von Stearin, Palmitin, Paraffin, Wachs oder Harz hergestellten Formerstoffen zu rechnen ist, nach der Tarifnummer 263 mit 10 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Abfälle“ Allgemeine Anmerkung Absatz 1

Digitized by Google

und Stichwort „Formerstoffe" Ziffer 1.) Abgespielte Schallplatten, die nicht oder nicht so zerbrochen sind, daß ihre Benutzung zu anderen Zwecken als des Rohstoffs ausgeschlossen wäre, sind diesem Zollsatze nur dann zu unterstellen, wenn sie zuvor so zerbrochen werden, daß sie nur noch zu denselben Zwecken verwendet werden können wie der Rohstoff, von dem sie abstammen.

Tarifnummer 571. **Gewalzte Platten aus Weichkautschuk.** Zollsatz 5 Mark für einen Doppelzentner. Die Warenprobe ist ein Abschnitt einer unbearbeiteten gewalzten Platte aus weichem, nicht vulkanisiertem, ungefärbtem Kautschukteig, dem nach der chemischen Untersuchung 39,3 Prozent Talkum, 3,34 Prozent Tonerde und 14,94 Prozent Schwefel, Zinkoxyd und Magnesiumoxyd zugesetzt sind. Beim Erwärmen wird die Masse weich und klebrig. Eindrücke nimmt sie an und hält sie fest. Der Schwefel ist in ihr in ungebundenem Zustand enthalten. Derartige Kautschukplatten sind nach der Tarifnummer 571 mit 5 Mark für einen Doppelzentner zollpflichtig. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Kautschukplatten" Ziffer 1a). Die Ware wird nach weiterer Bearbeitung zur Isolierung elektrischer Kabel und Drähte verwendet. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 579. **Fußbodenbelagplatten aus weichem Kautschuk.** Zollsatz 40 Mark für einen Doppelzentner. Gepreßte, in der Masse verschieden [illegible] braun, grau gefärbte, unlackierte und glatte Fußbodenbelagplatten von etwa einem Zentimeter Dicke und etwa 4 Zentimeter im Geviert, die zum Zwecke des Zusammenfügens am Rande entweder mit abgerundeten Ansätzen oder entsprechenden Aussparungen versehen sind. Die Platten bestehen nach dem Gutachten eines Chemikers zu etwa ⅓ aus vulkanisiertem Weichkautschuk und zu etwa ⅔ aus gemahlenem Zement mit verschiedenen Farbstoffzusätzen. Sie besitzen eine gewisse Biegsamkeit und Weichheit, lassen sich leicht schneiden und haben das Aussehen und den Geruch von Kautschukplatten. Da die Platten infolge der beträchtlichen Kautschukbeimischung den Charakter von Zementplatten völlig verloren haben, so sind sie als Platten aus weichem Kautschuk zu behandeln und als solche wie anderweit nicht genannte, unlackierte, ungefärbte, unbedruckte und nicht mit eingepreßtem Muster versehene Waren aus weichem Kautschuk zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Kautschukplatten" Ziffer 1d, Stichwort „Kautschukwaren" Ziffer 1d Absatz 1 und Stichwort „Zementwaren" Anmerkung 1.) Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika. Die eine Seite der Platte weist eine rechteckige flache Vertiefung auf. Diese Vertiefung ist als eine Musterung im Sinne der Tarifnummer 579 nicht anzusehen.

Tarifnummer 636. **Korkstein-Isolierungen.** Zollsatz 10 Mark für einen Doppelzentner. Die Korkstein-Isolierungen sind aus Korkabfällen hergestellt und haben durch Pressung eine backsteinähnliche Form erhalten. Als Bindemittel dient das natürliche Korkharz, als Konservierungsmittel nach der chemischen Untersuchung etwa zwei Prozent Holzteer. Derartige Waren sind als Steine aus Korkabfällen in Verbindung mit Holzteer zollpflichtig. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Kork" Ziffer 3.) Die Ware soll zur Isolierung für Dampfmaschinen, Rohre und dergleichen Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 652 und 657. **Holzstoff-Lederpappen.** Die von dem Fragesteller als Holzstoff-Lederpappen bezeichneten Warenmuster stellen sich als braune, ungefähr 1 Millimeter starke Pappen aus chemisch bereitetem Holzstoff — sogenannte Braunholzpappen oder unechte Lederpappen — dar. Bei Muster 1 ist die Schauseite durch einfarbigen Druck mit Blumen, Figuren oder Ornamenten verziert, die Schauseite des Musters 2 ist durch Pressen — nicht in Farben — gemustert. Die Pappen gehen in rechteckig geschnittenen Tafeln von je 70 × 100 Zentimeter ein und werden zur Anfertigung von Schachteln verwendet. Die beschriebenen Waren sind als Pappen aus Holzstoff, und zwar Muster 1 nach der Tarifnummer 657 mit 14 Mark, vertragsmäßig 4 Mark für einen Doppelzentner, Muster 2 nach der Tarifnummer 652 mit 14 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Pappen" Ziffer 3 und 4.) Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 656. **Zellulose-Packpapier.** Zollsatz 6 Mark, vertragsmäßig 3 Mark für einen Doppelzentner. Teils naturfarbiges, teils in der Masse gefärbtes, beiderseitig geglättetes, nicht bestrichenes, unbedrucktes, geleimtes Zellulosepapier von einheitlichem Aussehen im Gewicht von mehr als 30 Gramm auf einen Quadratmeter, welches sich nach dem Gutachten eines Mitgliedes der Beratungsbehörde für das Zollwesen in Hamburg nur für Packzwecke, dagegen nicht zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier eignet. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 3 und Anmerkung zu 2 und 3.) Das Papier soll für Packzwecke und zur Herstellung von Tüten Verwendung finden.

Tarifnummer 666. **Imprägniertes Papier.** Zollsatz 14 Mark, vertragsmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner. Die als imprägniertes Papier bezeichnete Ware, von der vier Proben vorgelegt sind, stellt sich dar als ein aus zwei miteinander nicht durch einen Klebstoff, sondern in feuchtem Zustande durch Trocknen verbundenen (gegautschten) Bahnen bestehendes, rechteckig geschnittenes Papier, welches durch Einpressen von Narben mittels gravierter Walzen ein dem Leder ähnliches Aussehen erhalten hat und auf dessen Schauseite zur Erhöhung des Aussehens und der Festigkeit eine Lackfarbe aufgetragen worden ist. Andere Imprägnierungsstoffe hat das Papier nicht erhalten; es ist nur für Buchbinderzwecke verwendbar. Das Papier ist als lackiertes, durch Pressungen verziertes, nicht ausgestanztes Papier ohne Verbindung mit anderen Stoffen der Tarifnummer 656 zu unterstellen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Leder" Allgemeine Anmerkung 2 und Stichwort „Papier" Ziffer 4.) Die Ware soll zur Herstellung von Bucheinbänden und anderen Buchbinderwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 769. **Platinierter Asbest.** Zollfrei. Die als platinierter Asbest genannte Ware ist ein grauschwarzes, lockeres, faseriges Gemenge. Nach Angabe des Fragestellers und dem Ergebnis der chemischen Untersuchung besteht die Ware aus Asbestfasern, auf die auf chemischem Wege 6,00 Prozent metallisches Platin in Form von Platinschwamm in sehr feiner Verteilung niedergeschlagen sind. Bei der zur Darstellung chemischer Erzeugnisse dienenden Ware wird die Eigenschaft des Platinschwamms, große Mengen Sauerstoff zu absorbieren und zu verdichten und diesen auf andere Körper zu übertragen, durch die infolge der feinen Verteilung desselben eintretende energischere Wirkung besonders ausgenützt werden. Für den Verwendungszweck der Ware kommt die Asbestfaser nicht weiter in Betracht. Eine besondere Tarifvorschrift besteht für das aus zwei je für sich zollfreien Waren bestehende Gemenge nicht. Als eine anderweit nicht genannte Asbestware oder als Platinware kann es nicht angesprochen werden. Die Ware ist, da der Platinschwamm nach Maßgabe des Verwendungszweckes vorherrscht, nach der Tarifnummer 769 zollfrei zu belassen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Platinschwamm usw.") Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 585. **Lederoid.** Zollsatz 12 Mark für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe besteht aus einem auf beiden Seiten mit Firnis imprägnierten, grobfädigen, steifen Leinengewebe. Das Gewebe ist vollständig wasserdicht. Es kann aber wegen seiner Grobfädigkeit und Steifheit nur zu Bedeckungszwecken Verwendung finden und ist deshalb als grobes, durch Tränken mit Firnis wasserdicht gemachtes Gewebe zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7d und Anmerkung dazu.) Die Ware soll zur Herstellung von Wagendecken Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 505. **Wasserdichte Gewebe.** Zollsatz 30 Mark für einen Doppelzentner. Durch Behandlung mit einer aus Mineralstoffen, Leim und Oellack bestehenden Anstrichmasse vollständig wasserdicht gemachtes Gewebe aus Baumwollengespinst, dessen eine Seite ein hellblaues und dessen andere Seite ein stahlblaues Aussehen zeigt. Das zur Verwendung für photographische Zwecke bestimmte Gewebe gehört zu den anderen als groben wasserdichten Geweben der Tarifnummer 505. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 7d.) Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 705. **Wärmeschutzmasse.** Zollsatz 24 Mark für einen Doppelzentner. Die Stücke (Platten) haben eine rhombische Form, sind jedoch für ihren Verwendungszweck etwas gebogen und bestehen nach der chemischen Untersuchung aus 16,3 Prozent reinem Asbest und 83,7 Prozent kohlensaurer Magnesia. Sie sind wegen ihrer Formung als geformte Asbestplatten zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 2.) Die Beklebung mit Asbestpapier hat auf die Tarifierung keinen Einfluß. Die Ware soll als Umhüllung von Lokomotivkesseln als Wärmeschutzmittel Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 705 und 708. **Magnesia-Isolierungen.** Zollsätze 14 Mark, 24 Mark und 40 Mark für einen Doppelzentner. Die Warenproben bestehen nach der chemischen Untersuchung aus 12 Prozent Asbest und 88 Prozent Magnesiumkarbonat. Nach der Angabe des Fragestellers sollen sie zur Isolierung von Dampfmaschinen und Dampfröhren, also nicht als Isolationsgegenstände für elektrotechnische Erzeugnisse Verwendung finden. Da es zweifelhaft ist, ob Asbest oder Magnesiumkarbonat der Ware den vorherrschenden Charakter verleiht, so sind gemäß der Vorbemerkung 1d zum Warenverzeichnis die Proben als Asbestwaren anzusprechen, welche je nach ihrer Form zu verzollen sind, und zwar: 1. ungeformte (unbeschnittene oder nur in Form eines Rechtecks beschnittene) Platten nach der Tarifnummer 704 mit 14 Mark für einen Doppelzentner, 2. geformte, auch durchlochte Platten nach der Tarifnummer 705 mit 24 Mark für einen Doppelzentner, 3. andere Formstücke, z. B. gebogene in Form von Halbringen (durch Schlämmen dargestellt), nach der Tarifnummer 708 mit 40 Mark für einen Doppelzentner. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 1, 2 und 4.) Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 638. **Korklinoleum.** Zollsatz 30 Mark für einen Doppelzentner. Die als Korklinoleum bezeichnete Ware ist ein in der Masse einfarbiges, unbedrucktes, aus Korkmehl und Linoxin als Bindemittel gewonnenes Linoleum mit einer Unterlage von grober Gespinstware. Das Korklinoleum soll zur Herstellung von Einlegesohlen für Schuhe verwendet werden. Zu dem Linoleum oder den diesem ähnlichen Stoffen, die in erster Linie als Fußbodenbelag Verwendung finden, ist die Ware, die sich bei ihrer geringen Härte und Festigkeit zur Verwendung als Fußbodenbelag nicht eignet und nach ihrer ganzen äußeren Beschaffenheit mehr eine Korkware darstellt, nicht zu rechnen. Sie ist deshalb als Korkware in Verbindung mit grober Gespinstware zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Korkwaren" Ziffer 11 und Allgemeine Anmerkung 1.) Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. **Geflügelringe aus Zellhorn.** Zollsatz 200 Mark für einen Doppelzentner. Die als Zelluloidringe bezeichnete Ware besteht in einer 7,5 Zentimeter langen, 1,6 Zentimeter dicken

Google

Spirale aus gefärbtem Zellhorn, das in Stabform von halbkreisförmigem Querschnitt gebracht ist. Die Breite des Stabes beträgt 3 1/2 Millimeter, die Dicke 1,75 Millimeter. Der Zellhornstreifen soll zur Herstellung von Beinringen für Geflügel dienen, um es zu kennzeichnen. Von den in verschiedener Farbe hergestellten Spiralen wird ein etwas mehr als eine Windung betragendes Stück abgeschnitten, das nach Auseinanderziehen der federnden Enden dem Tiere über ein Bein gestreift wird. Da das zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Geflügelringes hiernach erforderliche bloße Abtrennen eines Stückes der Spirale als eine Weiterverarbeitung nicht bezeichnet werden kann, ist die Ware nicht den Platten, Röhren, Stäben oder dergleichen Halberzeugnissen der Tarifnummer 638 zuzurechnen, sondern als Zellhornware zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhornwaren".) Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 640. [illegible] mit Zellhorn überzogenen Miederfedern aus Stahl. Nach dem Berichte eines Reichsbevollmächtigten für Zölle und Steuern ist versucht worden, mit Zellhorn überzogene Miederfedern aus Stahl, die nach der Tarifnummer 640 mit 200 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen sind, als Fischbeinstäbe zum Zollsatze der Tarifnummer 609 von 10 Mark für einen Doppelzentner einzuführen.

Tarifnummer 639. Taffet. Zollsatz 100 Mark für einen Doppelzentner. Die als Taffet deklarierte Warenprobe stellt sich dar als ein durchscheinendes, in der Masse gelblichbraun gefärbtes, nicht dehnbares und durch Walzen geglättetes Erzeugnis, welches als Ersatz für Guttaperchapapier in Blättern von 3,60 Meter Länge und 0,04 Millimeter Dicke zur Einfuhr gelangt. Die Ware besteht nach dem Gutachten Sachverständiger aus einem dem Zellhorn ähnlichen Stoffe; sie ist wegen des vorhandenen Glanzes als poliert anzusehen. Erzeugnisse von Beschaffenheit der Warenprobe sind als polierte Blätter aus einem dem Zellhorn ähnlichen Stoffe nach der Tarifnummer 639 mit 100 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis „Zellhorn" Ziffer 2.) Die Ware soll als Verbandstoff Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 640. An der Oberseite mit Baumwollgewebe und Zellhorn überzogene Lederläppchen. Zollsatz 200 Mark für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als dünne, dementsprechend ausgestanzte und gelochte Plättchen dar. Die Plättchen bestehen aus einer etwa 2 Millimeter dicken Lage von Leder, auf die ein undichtes Baumwollengewebe mit ziemlich weit auseinanderliegenden Fäden geklebt ist. Auf das Leder und das Gewebe ist eine Lage von weißem Zellhorn aufgepreßt. Die Zellhornlage, welche die Oberfläche des Plättchens bildet, ist an der Schauseite so gemustert, daß sie einem feinen schirtingartigen Gewebe ähnelt. Die Art der Anbringung des Baumwollengewebes gibt der Ware nicht den Charakter einer Gespinstware. Die Verbindung mit Zellhorn ist nach ihrer Ausdehnung nicht geringfügig. Die in Rede stehenden Lederläppchen sind deshalb als Zellhornware zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" sowie Anmerkung Absatz 2 und Stichwort „Gespinstwaren" Anmerkung 10 Absatz 2.) Die Ware soll zur Verstärkung der Knopflöcher von Zellhorn-Wäschekragen Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 243. Holzteerpech. Zollfrei. Die als Pech bezeichnete Ware ist eine schwarzbraune, in der Kälte spröde, bei geringer Erwärmung klebrig werdende, kreosotartig riechende Masse. Sie enthält nur Spuren mineralischer Asche (unter 0,5 Prozent) und ist spezifisch schwerer als Wasser. Aus dem chemischen Verhalten der Ware, insbesondere ihrer Löslichkeit in [illegible] Weingeist, läßt sich der Schluß ziehen, daß sie aus pechartigen Rückständen der Holzteerdestillation besteht. Eine Beimischung von Mineralölharzen oder Rückständen der Destillation der Mineralöle war nicht nachweisbar. Die Ware ist als Holzteerpech zollfrei zu belassen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Pech" Ziffer 6.) Die Ware soll zum Pechen von Schiffen Verwendung finden. Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 343. Pâte gauloise (Ofenschwärze). Zollsatz 25 Mark für einen Doppelzentner. Die in kleinen Blechdosen befindliche und auf diesen als „Pâte gauloise" bezeichnete Ware stellt sich dar als eine schwere dickflüssige (salben- oder schmalzartige), nach Terpentinöl riechende Masse. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung besteht die als Ofenschwärze dienende Ware aus 65,60 Prozent bei 100° C. flüchtigen Bestandteilen, 4,73 Prozent Mineralbestandteilen, 29,6 Prozent organischen Bestandteilen. Die flüchtigen Anteile bestehen aus Wasser und Terpentinöl, die mineralischen Bestandteile aus Glimmerpulver, Eisen und Kalk, die organischen Bestandteile aus Paraffin und Harz. Die Ware ist mit Ruß schwarz gefärbt worden. Hiernach handelt es sich nicht um Ofen- oder Eisen- und Wasserschwärze im Sinne der unter diesen Stichwörtern gegebenen Erläuterungen (Amtliches Waren-Verzeichnis Seite 305, 138 und 504), sondern um ein andersartiges, im wesentlichen aus Paraffin, Graphit, Ruß und einer Auflösung von Harz in Terpentinöl bestehendes Gemenge, für das eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht. Die Ware ist deshalb nach dem am höchsten belegten Bestandteil, d. i. wie eine Auflösung von Harz in Terpentinöl, das ist wie Lackfirnis, zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1 und Vorbemerkung.) Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 260. Sohlin (Lederfett). Zollsatz 10 Mark, vertragsmäßig 7,50 Mark für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach der amtlichen Untersuchung werden aus der unter dem Namen Sohlin zur Einfuhr gelangenden, zur Konservierung (Fettung) von Leder bestimmten Ware 24 Prozent eines zwischen 210 und 325° C. übergehenden Destillats gewonnen, das Petroleumgeruch zeigt. Der Rückstand stellt eine schmierige Masse dar, welche deutliche Harzreaktion gibt und außerdem neben verseifbaren fetten Ölen einen unverseifbaren vaselinartigen Anteil enthält. Wachs oder Ceresin konnten nicht nachgewiesen werden. Nach diesem Ergebnis der Untersuchung ist Sohlin als ein unter Verwendung von Fetten oder Ölen hergestelltes Schmiermittel der Tarifnummer 260 zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2 und Stichwort „Lederfett".) Herstellungsland ist die Schweiz. Auf die Frage, ob das Sohlin nicht als ein mechanisches Gemenge von einer Auflösung von Harz in Mineralöl und von Tran angesprochen und demnach gleich der „pâte gauloise" genannten Ofenschwärze — siehe vorstehend — als Lackfirnis verzollt werden könnte, hat sich die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle wie folgt geäußert: Da die überwiesene Restprobe Sohlin für eine zur technischen Beantwortung der gestellten Fragen erforderliche erneute Untersuchung nicht ausreichte, ist durch Vermittelung des Königlich Württembergischen Steuerkollegiums eine größere Probe Sohlin beschafft worden. Diese Probe zeigt im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die erstmals überwiesene, mit dem einzigen Unterschiede, daß der Gehalt an Mineralöl etwas niedriger und derjenige an Harz und Tran dementsprechend höher war.

Wurden nun die erwähnten Bestandteile dieser Probe getrennt und die abgeschiedenen Harzsäuren unter Erwärmen auf dem Wasserbad in dem Mineralöl gelöst, so trocknete diese Harzlösung weder auf Leder noch auf Glas; vielmehr blieb der dünne Ueberzug auch nach mehr als zehn Tagen weich, klebend und stumpf. Die Aehnlichkeit des vorliegenden Falles mit dem Gegenstande der Auskunft betreffend Ofenschwärze läßt sich nach den verfügbaren Unterlagen hier nicht erschöpfend nachprüfen. Zunächst ist das der Auskunft zugrunde liegende Gutachten in seinen Angaben über das Ergebnis der chemischen Untersuchung in mehrfacher Beziehung unvollständig. Abgesehen davon, daß es den aus Wasser und Terpentinöl bestehenden, bei 100° C. übergehenden Anteil von 65,60 Prozent im Gegensatz zu den organischen Bestandteilen setzt, obwohl doch Terpentinöl gleichfalls zu den organischen Stoffen zu rechnen ist, gibt es auch über die Menge des Terpentinöls keinerlei Anhaltspunkte; desgleichen fehlt eine Angabe über die Mengenverhältnisse von Harz und Paraffin in dem 29,6 Prozent betragenden Anteil an organischen Bestandteilen, und schließlich ist nichts darüber gesagt, ob die Ofenschwärze in dünner Schicht innerhalb kurzer Zeit einen nicht klebenden, glänzenden lackartigen Ueberzug liefert. Aber selbst wenn die zuletzt aufgeführte Voraussetzung bei der Ofenschwärze erfüllt sein sollte, so kann gleichwohl das Sohlin nicht ohne weiteres der Ofenschwärze gleichgestellt werden. Im letzten Falle ist die Ware unter Verwendung eines wirklichen Lösungsmittels dargestellt; als solches sind die recht erheblichen Mengen (65 Prozent) leichtflüchtiger Stoffe anzusehen. Im ersteren Falle dagegen sind nur etwa 15 Prozent schwerflüchtigen Mineralöles, das erst über 200° C. zu sieden beginnt, und etwa 21 Prozent eines bei 330° C. noch nicht flüchtigen vaselinartigen Destillationsrückstandes nachgewiesen. Diese schwerflüchtigen Mineralöle vermögen allerdings die Harze in der Wärme zu lösen; jedoch können sie als eigentliche Lösungsmittel nicht mehr angesehen werden, stellen vielmehr an sich selbst Schmieröle dar. Die Eigenschaft des lackartigen Auftrocknens ist nun zwar allein nicht entscheidend für die Behandlung einer Ware als Lackfirnis der Tarifnummer 343. Für die Zollbehandlung des Sohlins kommt aber nur allein in Betracht, daß die Ware in ihrer Wirkungsweise den Lacken der Tarifnummer 343 überhaupt nicht nahesteht. Die wesentliche Eigenschaft eines Lackes ist, daß er einen schützenden Ueberzug auf der Oberfläche der damit bedeckten Unterlagen, gleichviel nach welcher Zeit, bildet; das Sohlin jedoch dringt, ohne solchen Ueberzug zu bilden, in das Leder ein. Würden dem Sohlin die Eigenschaften eines Lackes zukommen, so würde das Leder durch das Eindringen des Lackes brüchig werden; der Verwendungszweck des Sohlins dagegen ist, in das Leder einzudringen und es geschmeidig zu machen und zu erhalten. Außerdem ist der Vergleich insofern nicht zutreffend, als die Ofenschwärze nach ihrer chemischen Zusammensetzung weder als Wasserschwärze wie Seife noch als Eisenschwärze wie Graphit oder wie Asphaltlack verzollt werden konnte, so daß eine besondere zutreffende Tarifstelle dafür allerdings nicht bestand, während Sohlin nach seiner eigenartigen Beschaffenheit und seinem Verwendungszweck ein Lederfett darstellt, das den auf Seite 143 des Waren-Verzeichnisses aufgeführten „unter Verwendung von Fetten oder Ölen hergestellten Schmiermitteln" zuzurechnen ist. Aus diesen Gründen kann das Sohlin als ein [illegible] Gemenge von einer Auflösung von Harz in Mineralöl, das ist von einem Lackfirnis, und von Tran nicht angesprochen werden, sondern es stellt eine einheitliche Ware dar, die aus Mineralöl, Harz und Tran hergestellt ist und als ein unter Verwendung von Fett hergestelltes Schmiermittel der Tarifnummer 260 zuzurechnen ist.

Tarifnummer 336 und 338. Neurin. Zollsätze 3 Mark für einen Doppelzentner, vertragsmäßig zollfrei, und 20 Mark für einen Doppelzentner. Die als Neurin bezeichnete Ware ist ein reines weißes, in Wasser unlösliches Pulver, das nach der Untersuchung aus nicht zubereitetem Zinksulfid [illegible] besteht. Die Ware ist, wenn sie nicht in Aufmachungen für den Kleinverkauf eingeht, nach der Tarifnummer 336 mit 3 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen und vertragsmäßig zollfrei zu belassen, wenn sie in Aufmachungen für den Kleinverkauf eingeht, nach der Tarifnummer 338 mit 20 Mark

Digitized by Google

für einen Doppelzentner zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Lithoponweiß" Ziffer 1 und 2 der 3.) Die Ware soll als Ersatz für Blei- und Zinkweiß dienen. Herstellungsland ist Spanien.

Tarifnummer 98. Gelatine artificielle. Zollfrei. Die Gelatine artificielle genannte Ware besteht in einem graugelben [illegible] Pulver mit fettsäureartigem Geruch. Die analytisch-chemische Untersuchung des Pulvers hat folgendes ergeben: Beim Verbrennen entwickelt das Pulver einen deutlichen Keratingeruch. Es ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, wie Weingeist, heißer Petroleumäther, Chloroform und Terpentinöl unlöslich, dagegen löslich in starker Essigsäure. Aus der essigsauren Lösung scheidet es sich beim Eingießen in Wasser in gelblich-weißen Flocken wieder ab. Nach dem Kochen der Probe mit weingeistiger Lauge und nach dem Ansäuern der so entstandenen seifenhaltigen Lösung mit Salzsäure löst sich ein Teil des abgeschiedenen Fettsäuregemisches in Petroleumäther, ein anderer Teil in Aether-Weingeist. Nach dem Abdunsten der Aether-Weingeistlösung bleiben oxydierte Fettsäuren zurück. In dem Pulver wurde ferner eine nicht unbeträchtliche Menge von organisch gebundenem Schwefel und Stickstoff nachgewiesen. Die Menge der hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehenden Asche des Pulvers beträgt 22 Prozent. Hiernach besteht das Pulver in einer durch Behandeln mit Schwefelchlorür (Chlorschwefel) veränderten flüssigen Fettsäure (Oelsäure), einem sogenannten Faktis (Kunstkautschuk), der, wie aus dem Stickstoffgehalt geschlossen wird, durch Nachbehandlung mit Salpetersäure (Nitrieren) [illegible] gemacht worden sein dürfte, und steht nach Herstellungsweise und Verhalten der Formengelatine nahe. Die Ware ist als Oelkautschuk (Faktis) nach der Tarifnummer 98 zollfrei zu belassen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Oelkautschuk" Ziffer 1.) Die Ware soll als Füllmaterial einen teilweisen Ersatz des Kampfers bei der Herstellung von Zellhorn Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 639. Zugeschnittene Zelluloidröhren. Zollsatz 100 Mark für einen Doppelzentner. Die vom Fragesteller vorgelegten Warenproben stellen sich dar als 36 Zentimeter lange, unpolierte Röhren aus Zellhorn von verschiedenem Durchmesser. Die Röhren sind auf ein genau bestimmtes Maß (36 Zentimeter) zugeschnitten; sie sollen nach weiterer Verarbeitung (außen teilweise poliert) zu Fahrradpumpen zusammengesetzt werden. Derartige Röhren sind als zu Waren erkennbar vorgearbeitete Stücke von Zellhornröhren zu verzollen. (Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 2.) Herstellungsland ist Frankreich.

Zollbehandlung einer aus Lederstaub und Zellulose hergestellten Pappe. (Tarifnummer 584.) Nach einer im Einvernehmen mit dem Reichskanzler (Reichsschatzamt) getroffenen Entscheidung des Königlich Württembergischen Finanzministeriums ist eine aus Lederstaub und Zellulose hergestellte Pappe als Kunstleder nach der Tarifnummer 551 mit 30 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen.

J. B.

Technische Notizen.

Verfahren zum Entschwefeln von vulkanisierten Gummiabfällen. Von Felten und Guilleaume, Carlswerk A.-G. in Mülheim a. Rh. — (Deutsche Patentanmeldung F 299[illegible] vom 24. V. [illegible].)

Patentanspruch: Verfahren zum Entschwefeln von vulkanisierten Gummiabfällen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle in einem Lösungsmittel für Rohkautschuk in Anwesenheit von Metallen, die vorteilhaft einen möglichst hohen Spannungsunterschied zeigen, und einem Elektrolyten am Rückflußkühler oder im Autoklaven unter Druck erhitzt werden.

Es wurde gefunden, daß sich vulkanisierter Kautschuk jeder Art in der Wärme, insbesondere unter Druck, in Lösungsmitteln für Rohkautschuk löst und hierbei praktisch vollständig devulkanisiert, also auch von dem gebundenen Schwefel befreit wird, wenn gleichzeitig Metalle, und zwar solche, die eine hohe Potentialdifferenz zeigen, und ein geeigneter Elektrolyt vorhanden sind. Bringt man z. B. vulkanisierten Kautschuk mit einer genügenden Menge von Benzolkohlenwasserstoffen in einen Autoklaven, setzt eine Kupfer- und Zinkplatte ein, fügt als Elektrolyt eine wässerige oder alkoholische Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat oder Hydraten der Erdalkalien oder Natriumthiosulfat hinzu, so verändert sich bei einer Temperatur von 11[illegible]–145° der angewandte Kautschuk derart, daß er sich in den Benzolkohlenwasserstoffen löst, und daß er gleichzeitig vollständig entschwefelt wird. Sowohl der freie wie auch der gebundene Schwefel des Kautschuks findet sich nach beendeter Reaktion in Form von Schwefelmetall vor. Auch der gleichzeitig bei dieser Reaktion auftretende Schwefelwasserstoff wird von den Metallen gebunden. Er kann aber auch durch geeignete Anordnung der Apparatur durch Abblasen unter gleichzeitiger Kondensation des Lösungsmittels größtenteils entfernt werden, wodurch natürlich weniger Schwefelkupfer gebildet wird und sich das Verfahren in bezug auf Metallverbrauch ökonomischer gestaltet. Die auf diese Weise gewonnene Kautschuklösung läßt sich filtrieren. Durch Eindampfen, oder auch durch Anwendung von Fällungsmitteln erhält man einen reinen Kautschuk, aus welchem durch ein geeignetes Waschverfahren die letzten Reste des Lösungsmittels zu entfernen sind.

Von dem Verfahren des D. R.-Patents [illegible]063 unterscheidet sich die vorstehend beschriebene Arbeitsweise der Ausführung nach durch den Zusatz eines Elektrolyten, z. B. Natriumhydrat oder -alkoholat, der Wirkung nach durch die Entfernung auch des gebundenen Schwefels. Allerdings sind in der erwähnten Patentschrift unter den anzuwendenden Metallen u. a. auch Natrium, unter den zu verwendenden Flüssigkeiten auch Alkohol erwähnt. Doch ist von der gleichzeitigen Anwendung beider Substanzen nirgends die Rede. Im Gegenteil geht aus der Patentschrift und den aufgeführten Beispielen mit Sicherheit hervor, daß der Autor an die Benutzung von Natriumalkoholat nicht gedacht hat. Denn die wichtigste Eigenschaft, die von dem zu verwendenden Flüssigkeitsgemisch verlangt wird, ist, daß es sowohl gegen den Gummi wie gegen das Metallgemisch indifferent sein muß. Andererseits wird die Benutzung von Natrium [illegible] zu dem Zweck vorgeschlagen, um die vorhandenen Metalle oder Legierungen besser pulverisierbar oder schmelzbar zu machen. Der Alkoholzusatz ist in der erwähnten Patentschrift wohl in erster Linie nur deshalb vorgesehen, weil dem Autor daran lag, möglichst viele verschiedene Stoffe aufzuzählen, andererseits um gegebenenfalls gewisse spezielle Zwecke, z. B. größere Dünnflüssigkeit der Lösung, schnelleres Arbeiten oder Veränderung des Siedepunktes zu erreichen. Dementsprechend ist es auch nach dem bekannten Verfahren nicht gelungen, die Entfernung des gebundenen Schwefels aus dem Kautschuk tatsächlich zu bewirken. Durch die Einwirkung von Metallen in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels kann allein, wie bereits eingangs erwähnt, nur der freie Schwefel dem vulkanisierten Kautschuk entzogen werden. Benutzt man neuerdings doch sogar dieses Verfahren unmittelbar als Reaktion auf freien Schwefel und zur analytischen Unterscheidung von freiem und gebundenem Schwefel (siehe z. B. Stern, Chemikerzeitung 1909, S. [illegible]58).

Nach dem vorliegenden Verfahren, bei welchem ein Elektrolyt benutzt wird, wird dagegen auch der gebundene Schwefel entfernt; das erhaltene Devulkanisat ist praktisch schwefelfrei. Schon in diesem Umstande allein liegt ein technischer Fortschritt. Da in der Patentschrift 750[illegible] ausschließlich von der Anwendung indifferenter bezw. neutraler organischer Flüssigkeiten die Rede ist, stellt die Anwendung der vorgenannten Elektrolyten eine wesentliche Neuerung dar.

Kongresse und Ausstellungen.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Washington. Der im September 1912 stattfindende achte Kongreß wird in seiner Sektion Vd die Materien behandeln, welche das Arbeitsgebiet unserer Zeitschrift bilden. — Präsident der Sektion ist Dr. L. H. Baekeland in Yonkers (N. Y.), Vizepräsident C. C. Goodrich in Newyork, Schriftführer sind Jasper E. Crane in Arlington (N. J.), Dr. Harold van der Linde in Newyork und Dr. D. Spence in Akron (Ohio). — Geschäftsadresse der Sektion Vd ist Yonkers (N. Y.).

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39 d. G. 32065. [illegible] für plastische Gewebe, [illegible] u. dgl. — Fr. Gebauer, Maschinenfabrik in Berlin. — 9. VII. 10.

39 a. C. 19900. Walze mit [illegible] Ringstreifen für Maschinen zum Waschen von Kautschuk. — The Crude Rubber Washing Co. Ltd. und M. M. Dessau in London. — 7. XI. 10.

39 a. L. 30419. Vorrichtung zum Anstellen von Wülsten an den Rändern hohler Gummigegenstände. — [illegible] & Co. G. m. b. H. in Zittau. — 23. VIII. 10.

39 a. Z. 6995. Herstellung von Kunstholz. — L. Zierer in Murr, Württemberg. — 22. XII. 08.

39 a. H. 51472 u. 52451. Vorrichtung zum Extrahieren von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. — W. [illegible] in Hamburg. — 23. VI. 10.

Erteilungen.

29 b. 236242. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel. — Samuel Courtauld & Co. Limited, London. — 8. VI. 09.

29 b. 236297. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande. — Theodor Eck, Lodz. — [illegible]. VII. 09.

39 a. 236212. Vorrichtung zum Pulverisieren von vulkanisiertem Gummi. — Thomas Gare, New Brighton, Engl. — 26. X. 09. Priorität aus der Anmeldung in Großbritannien vom 26. X. 08 anerkannt.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen ([illegible]), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Kiela (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Juli 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.). Bezugspreis jährl. für Deutschland u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, Einzelhefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 14

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber die Fabrikation von Zelluloid.

Von G. D.

Einer der wichtigsten Kunststoffe, ein hervorragendes Ersatzmittel für manche immer seltener und teurer werdende Naturprodukte ist das Zelluloid. Und doch ist die Literatur darüber äußerst spärlich; die Monographie über die außerordentliche Entwicklung, welche die Fabrikation des Rohzelluloids genommen hat, ist noch nicht geschrieben. Ebenso findet man wenig oder gar nichts, wenn man von einigen kurzen Notizen in den Fachzeitschriften absieht, über die Arbeitsmethoden bei der Weiterverarbeitung des Rohzelluloids. Der Grund hierfür ist in der Hauptsache der, daß die Großfabrikation dieses Schritt für Schritt sich immer weitere Gebiete erobernden Stoffes bis jetzt vielfach in der Hand von reinen Praktikern liegt, die für die literarische Verwertung ihrer Erfahrungen weder Zeit noch ein besonderes Interesse haben. Im Gegenteil, das sorgfältig zu hütende Fabrikationsgeheimnis tritt einer Veröffentlichung geradezu entgegen. Es wird dabei übersehen, daß der freie Austausch ihrer Erfahrungsresultate den Fabriken größeren Nutzen als Schaden bringen würde; man braucht hierbei nur auf die außerordentlich umfangreiche Literatur der Eisen- und Stahlindustrie hinzuweisen. Im nachstehenden soll nun ein kürzerer, allgemeiner Ueberblick über die Fabrikation des Rohzelluloids gegeben werden.

Was die Geschichte des Zelluloids anbelangt, so sind darüber nur geringe Nachrichten vorhanden, die keinen Aufschluß über den Entwicklungsgang seiner jetzt zu einem gewissen Abschluß gelangten Fabrikation geben. Der Erfindung des Zelluloids ging diejenige der Schießbaumwolle bezw. Nitrozellulose voraus. Bereits im Jahre 1838 wurde von Pelouze die Beobachtung gemacht, daß sich der Zellstoff, die äußere Hülle der pflanzlichen Zellen, durch Behandlung mit Salpetersäure in einen sehr leicht entzündlichen Stoff verwandeln ließ. Der Chemiker Schönbein nitrierte dann im Jahre 1850 den vorerwähnten Zellstoff nicht mit reiner Salpetersäure, sondern mit einer Mischsäure, welche sich aus starker rauchender Salpetersäure und aus konzentrierter Schwefelsäure zusammensetzte. Das erhaltene Produkt zeichnete sich vornehmlich durch eine außerordentliche Explosibilität aus, welche es sofort als einen sehr geeigneten Ersatz für das Schießpulver erscheinen ließ und dann auch Schießbaumwolle genannt wurde, da die nitrierte Pflanzenfaser aus Baumwolle bestand. Nun sind noch heute die Vorgänge beim Nitrieren trotz des gewaltigen Fortschrittes, den die Chemie genommen hat, nicht völlig aufgeklärt, die betreffenden Arbeitsmethoden gewissermaßen noch nicht gesetzmäßig festgelegt. Die damals erhaltenen Nitrate der Zellulose waren denn auch sehr labil, ihre Gleichmäßigkeit noch äußerst mangelhaft, so daß sich viele Chemiker mit der Verbesserung der Herstellungsmethoden zu beschäftigen hatten. Bei ihren darauf hinzielenden Experimenten wurde beinahe gleichzeitig von Parker und Spiller die Entdeckung gemacht, daß sich eine eingedickte bezw. eingetrocknete Lösung von Schießbaumwolle mechanisch bearbeiten ließ. Parker verwandte zur Lösung entwässerte Holznaphtha und benützte sie in flüssigem Zustande zum wasserdichten Ueberziehen von Geweben, im plastischen Zustande zur Fabrikation von Röhren und Platten. Die Fabrikation dieses Parkesins, das im späteren Verlauf durch Hinzufügung von trocknenden Oelen, von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff etwas verbessert und modifiziert wurde, dauerte nur einige Jahre; die daraus erzeugten Gebrauchsgegenstände, Marmornachahmungen und Bijouteriesachen waren im Verhältnis zu dem zu ersetzenden Naturstoffe zu teuer. Das Parkesin wurde dann vollends durch das im Jahre 1869 von den Gebrüdern Hyatt in Newark im Staate Newyork erfundene Zelluloid verdrängt. Als Ausgangsstoff benützten die Brüder Hyatt ebenfalls Nitrozellulose bezw. Kollodiumwolle, als Lösungsmittel dagegen Kampfer; sie erhielten dabei eine plastische Masse, die gelblich und durchscheinend wie Horn war und von Säuren nur wenig oder gar nicht angegriffen wurde. Des verwendeten Zellstoffes wegen nannten sie dieselbe Zelluloid und gingen, da sie die wertvollen Eigenschaften ihres Materials bald erkannten, sofort an die praktische Verwertung desselben durch die Gründung einer Fabrik. Diese erste Zelluloidfabrik besteht heute noch in Newark und beschäftigt jetzt mehrere Tausend Arbeiter. In Deutschland nahm die Fabrikation des Zelluloids zuerst die Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in

Digitized by Google

Mannheim auf, die nunmehr ca. 3500 Arbeiter in ihren verschiedenen Betrieben, in welchen sie sowohl Nitrocellulose und Rohzelluloid als auch Fertigwaren herstellt, beschäftigt. Weitere Fabriken befinden sich in Speyer, Leipzig und Düsseldorf, ferner in England, Frankreich, Belgien, der Schweiz, in Oesterreich und in Japan. In Rußland soll die Neugründung einer großen Zelluloidfabrik mit Nebenbetrieben beabsichtigt werden, die Aussichten für eine genügende Rentabilität sind dort vorteilhafte.

Eine allgemeine statistische Uebersicht möge über die Ausdehnung, welche die Zelluloidfabrikation angenommen hat, einigen Aufschluß geben. Die Statistik erstreckt sich für Deutschland sowohl auf das **Rohfabrikat** als auch auf die **Fertigwaren**, für die übrigen Zelluloid produzierenden Länder jedoch nur auf den **Rohstoff**, wobei bemerkt sei, daß für Rußland die Zahlen für die Jahre 1909 und 1910 im Verhältnis zur Erhöhung des Exportes von Deutschland angenommen worden sind.

Land	Stat. No., Warenbezeichg.	Einfuhr Ausfuhr	1908		1909		1910	
			dz.	Mk.	dz.	Mk.	dz.	Mk.
Deutschland Deutsches Wirtschaftsgebiet	Zellhorn u. ähnliche Stoffe roh, ungeformte Stücke oder gezogene Blätter, Stücke, Platten oder Röhren und Stäbe	E.	3 270	1 472 000	6 043	1 819 000	5 810	2 237 000
		A.	16 911	7 625 000	18 835	8 160 000	22 973	10 100 000
	Z. mit bearbeiteter Oberfläche oder in vorgearbeiteten Stücken mit Ausnahme von Elfenbein und Schildpatt	E.	104	60 000	173	99 000	337	165 000
		A.	3 307	1 776 000	6 183	3 180 000	8 673	3 807 000
	Z. Waren	E.	1 343	1 343 000	1 484	1 484 000	1 740	1 730 000
		A.	10 703	8 562 000	11 047	8 850 000	14 090	10 565 000
	Sa. der Rohstoffe und Waren	E.	4 710	2 875 000	7 700	3 402 000	7 887	4 192 000
		A.	31 034	17 965 000	33 235	19 199 000	45 632	23 540 000
			Pud.	Rubel	Pud.	Rubel	Pud	Rubel
Rußland	Rohzelluloid	E.	31 928	849 173	35 000	870 000	37 000	975 000
				£		£		
England	Zelluloid, Mica and other similar ware	E.		218 787		306 503	Nachweise für 1910 liegen noch nicht vor	
		A.		116 070		211 770		
			dz.	Kronen	dz.	Kronen		
Oesterreich-Ungarn	Celluloid in Platten, Stäben oder Röhren, auch poliert u. unterlegt, nicht weiter verarbeitet	E.	7 139	3 569 500	9 161	6 346 725		
		A.	1 056	501 600	1 215	346 750		
				Francs		Francs		
Frankreich	Celluloid brut en masses en plaques ou en feuilles	E.	1 599	934 213	1 714	942 700		
		A.	2 908	2 322 400	3 404	2 872 200		
				Lire		Lire		
Italien	Celluloide greggio, in massa, a tavole, fogli, bachetti e tubi, non politi, nè altrimenti lavorati	E.	2 069	1 241 400	2 170	1 081 000		
		A.	—	—	133	79 800		
	— politi o altrimenti lavorati alla superficie	E.	436	276 400	439	289 740		
		A.	—	—	3	1 920		
Vereinigte Staaten	Celluloid and manufactures of —	E.	Nachweise fehlen.					
		A.		Dollars 831 443		Dollars 287 859		
			Pfund	Kronen	Pfund	Kronen		
Dänemark	Celluloid in Stænger, Plader og i andre Former bejdning	E.	21 000	904 000	39 400	1 700 000		
		A.						

Unter der Annahme, daß Deutschland ungefähr ein Drittel seiner Produktion an Rohcelluloid exportiert, wäre die Ziffer für dieselbe neun Millionen Kilogramm im Werte von ca. $41^1/_2$ Millionen Mk. auf das Jahr 1910 bezogen; im Jahre 1909 waren unter derselben Annahme $6^1/_2$ Millionen Kilogramm produziert worden. In der Tat hat im Jahre 1910 eine außerordentliche Steigerung der Produktion stattgefunden, die wohl in der Hauptsache auf die allgemeine günstige Wirtschaftslage zurückzuführen ist. Die deutsche Produktion übersteigt diejenige der anderen Länder wesentlich, auch wenn man annimmt, daß z. B. Frankreich und England nur 25 %, Amerika nur 10 % seiner Rohware exportiert. Frankreich würde dann im Jahre 1909 für ca. 10 Millionen Mk., England für ca. 10 Millionen Mk. und Amerika für 24 Millionen Mk. Rohware produzieren. Jedoch liegt für die genannten Produktionsziffern keinerlei sicherer Nachweis vor, nur diejenige für Deutschland konnte größeren Anspruch auf Zuverlässigkeit haben; die wahre Produktionsziffer Frankreichs dürfte wesentlich höher ausfallen. Rußland, Oesterreich-Ungarn, Italien und Dänemark sind bis jetzt nur Einfuhrländer; sie besitzen keine Zelluloidfabriken, doch stehen auch dort Neugründungen bevor oder haben, wie in Oesterreich, schon stattgefunden. Ebenso ist Japan in die Reihe der Zelluloid produzierenden Länder getreten und es ist zu erwarten, daß es infolge seines Kampfermonopols, billigerer Arbeits-

Digitized by Google

kräfte und kürzerer Verkehrswege dem europäischen Import und dem Export nach China und Indien erfolgreiche Konkurrenz machen wird.

Die Aussichten für die Rentabilität einer weiteren Steigerung der Fabrikation von Zelluloid erscheinen durchaus günstig, trotzdem die Preise infolge der erhöhten Produktion in den letzten Jahren eine sinkende Tendenz hatten. Jedoch ist sein Absatzgebiet in den verschiedenen Industriezweigen ein so großes und noch erweiterungsfähiges, daß eine Ueberproduktion auf lange Jahre hinaus nicht zu befürchten ist. Im folgenden seien nach Böhmann „Das Zelluloid", die einzelnen Industriezweige und Verwendungsarten aufgezählt. Es sind dies: Galanterie- und Kurzwaren: Broschen, Haarpfeile, Schmuckkämme, Armbänder, Ketten, Ohrringe, Kreuze, Medaillons, Haarnadeln in den verschiedensten Imitationen von Horn, Schildpatt, Elfenbein und Korallen. Ferner Knöpfe, Messerschalen, Buchdeckel, Zigarettentaschen, Reisekoffer, Portemonnaies, Feder- und Bleistifthalter, Meß- und Rechenstäbe, Trommelstäbe, Fingerhüte, Serviettenringe, Spiegel- und Bilderrahmen, Figuren für Spiele, Zigarrenspitzen, Puppenköpfe und Puppenkörper sowie Tierfiguren, Spiegel-, Stock-, Schirm- und Peitschengriffe, Schuhösen und Schnallen usw. Kautschukindustrie: Insbesondere wird das Zelluloid als Ersatz für Horn und Hartgummi zur Herstellung von Frisier-, Aufsteck- und Zierkämmen benutzt, wobei die Mannheimer Zelluloidfabrik sich durch ihren Betrieb mit besonders dafür konstruierten und patentierten Maschinen ein gewisses Monopol errungen hat. — Die Maschinen- und Bautechnik benutzt das Zelluloid zur Herstellung von Schmirgelscheiben, Verpackungsringen, Röhren, Ventilen, Hähnen und Rollen, im Wagenbau als Lagermaterial für Achsen, da es nicht von Oel angegriffen wird. Ebenso wird es zum Einspannen der Fußböden von Schiffen und Booten verwendet. Bei letzteren ist es auch als Bekleidung der Außenwand zum Schutz gegen Anwuchs vorgeschlagen worden. Die Zahntechnik benutzt das Zelluloid zur Herstellung von Gaumenplatten. In der Optik verwendet man es zu Brillenfassungen, Lorgnetten, Einfassungen an Vergrößerungsgläsern sowie für Operngläser als Ersatz für Horn, Schildpatt und Kautschuk. — Für die Bürstenfabrikation ist es wegen seiner Eigenschaft, sich beim Feuchtwerden nicht zu werfen, als Ersatz für die hölzernen Bürstenrücken wichtig geworden. Es sind auch Versuche gemacht worden, die Schweineborsten durch Zelluloidfäden zu ersetzen. — In neuerer Zeit hat die Fabrikation von künstlicher Wäsche aus Zelluloid in ein- und mehrfarbigen Mustern großen Aufschwung genommen. Die betreffenden Kragen, Manschetten und Chemisetten werden dabei meistens mit Leinewand unterklebt, so daß die Leinwandschicht zwischen zwei Zelluloidschichten liegt. Diese Wäsche ist leicht abwaschbar und gegen Nässe und Schweiß absolut unempfindlich. In der Automobilindustrie hat das Zelluloid Eingang gefunden bei der Verwendung für Schutzfenster und für Akkumulatorenkästen. — Die elektrische Industrie verwendet es für Isolationsröhren, ebenso für Telephonhörer, Schutzkappen usw.

Es ist naturgemäß nicht der Zweck dieses Artikels, auf sämtliche Verwendungsarten des Zelluloids einzugehen, es sollte nur darauf hingewiesen werden, wie mannigfaltig dieselben sind. Die außerordentliche Bearbeitungsfähigkeit dieses Materials hat hier so günstig gewirkt; es läßt sich leicht bohren, schneiden, hobeln und polieren, im warmen Zustande kann es gepreßt, gebogen und geblasen werden, wobei es eine außerordentliche Dehnungsfähigkeit zeigt. Bruchstellen können leicht und wasserdicht gekittet werden, kurz und gut, es ist gewissermaßen ein Universalmaterial, ein Ersatzstoff für alle möglichen Naturstoffe. Daß die Industrie hierdurch manchmal verführt wird, es an unrichtiger Stelle zu verwenden, ist erklärlich; „künstlerisch" geblasene Zelluloidstatuetten sind kein Ersatz für Marmor oder echte Bronzen und dürfen nur in dem Salon des verfertigenden Industriellen aufgestellt werden.

Die Rohstoffe für die Fabrikation des Zelluloids sind, wie bereits erwähnt worden ist, die Nitrozellulose und der Kampfer. Auf die Herstellung bezw. Gewinnung derselben soll hier nur in ganz kurzen Zügen eingegangen werden. Der in der Zelluloidindustrie verwendete Kampfer ist ein festes ätherisches Oel, welches aus einem in Japan und China heimischen Baume Laurus camphora gewonnen wird. Von seiner Gewinnungsmethode kann man dasselbe sagen, was man bisher von der Gewinnung des Kautschuks sagen mußte: sie ist primitiv. Der früher allgemein und verständnislos betriebene Raubbau hat denn auch nicht zum geringen Teil den Preis des Kampfers hinaufgetrieben, wenn auch das japanische Staatsmonopol hierzu die Hauptursache gewesen ist. Der Kampfer wird hauptsächlich aus der Rinde und dem Holz, jedoch auch aus den Blättern und Blüten des Kampferbaumes gewonnen. Der gefällte Baum wird seiner Aeste und Blätter entkleidet und der Stamm in kleinen Stücken zerhackt. Das Ganze wird in einen von den Eingeborenen errichteten Destillierofen gebracht und gekocht. Die Kampferdämpfe steigen dabei in eine Art Gradierwerk von Reisstroh und kondensieren sich dort zu einer ziemlich stark mit Unreinigkeiten versetzten grauen körnigen Masse, welche als Rohkampfer in den Handel kommt.

(Fortsetzung folgt.)

Herſtellung und Verwendung von Oelkautſchuk.

Von Gerhard Hübener.

Unter dem Namen Oelkautschuk oder Faktis kommen heute Produkte in den Handel, die als Zusätze zu den Kautschukmischungen sehr beliebt sind und von deren Verwendung daher in reichlichem Maße Gebrauch gemacht wird. Die Erfindung von Factis verdanken wir Alexander Parkes, der bereits kurz vorher im Jahre 1846 der Gummiindustrie das Verfahren der Kaltvulkanisation beschert hatte. Parkes erreichte nämlich einmal durch Eintauchen des Kautschuks in eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur dieselben Erfolge wie Charles Goodyear durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefel bei hoher Temperatur unter Druck, nämlich ein die guten Eigenschaften des Rohkautschuks in erhöhtem Maße besitzendes Produkt, den vulkanisierten Kautschuk; das andere Mal erhielt er durch Behandeln von Leinöl mit Schwefelchlorür ein kautschukähnliches Produkt, das man anfangs [illegible] [illegible] nannte, und von dem sich nur noch die Bezeichnung Factis, jetzt allgemein Faktis geschrieben, erhalten hat. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß man schon damals bemüht war,

künstlichen Kautschuk herzustellen und daß man in Factis ein solches Produkt gefunden zu haben glaubte, denn noch heute sogar nennt die französische Firma Lafbery & Chardonnet ihren besten schwarzen Factis „Para français". Wenn Factis die Kautschukmischung nun nicht immer zu verbilligen braucht, sondern sogar bei geringeren Kautschuksorten auch die Reißfestigkeit und Elastizität erhöhend und auch die Oxydationsfähigkeit vermindernd wirkt und einige Qualitäten sich ohne Factiszusatz überhaupt nicht herstellen lassen, so kann man ihm doch nicht die Bezeichnung „Kautschukersatzmittel" beilegen, sondern ihn nur zu den organischen Füllstoffen rechnen.

Die Gewinnung von Factis durch Behandeln von Oel mit Schwefelchlorür bzw. einer ähnlichen Gruppe blieb aber nicht die einzige Methode, sondern durch Erhitzen von Oelen mit Schwefel auf 160° bis 180° C wurde bald darauf eine zweite Factissorte hergestellt. So kann also ganz analog dem vulkanisierten Weichkautschuk Factis sowohl auf kaltem Wege mit Schwefelchlorür wie auf heißem Wege mit Schwefel hergestellt werden, während sich aber kalt- oder heißvulkanisierter Weichkautschuk im allgemeinen wenig unterscheidet, bedingt die verschiedene Herstellung von Factis auch zwei verschiedene Factissorten. Mit Schwefelchlorür erhält man den weißen Factis, während durch Erhitzen mit Schwefel nur brauner Factis hergestellt werden kann.

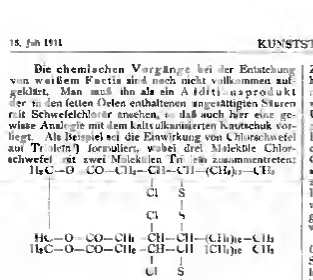
Weißer Factis wird heutzutage hauptsächlich aus Rüböl gewonnen, Leinöl, Rizinusöl oder Kottonöl werden weniger verwendet. Diese Oele bestehen hauptsächlich aus Triglyceriden ungesättigter Fettsäuren. Rüböl bildet ein Gemisch von Triglyceriden der Oelsäure, Stearinsäure und Erucasäure, es gehört zu den halbtrocknenden Oelen. Zu seiner Gewinnung wird entweder der in Schoten befindliche Same verschiedener kultivierter Brassica-Arten, namentlich des Raps und des Rübsens, nachdem er von Sand und Schmutz mechanisch befreit ist, zwischen Walzwerken gemahlen und aus der warmen Masse das Oel hydraulisch ausgepreßt. Die rückständigen Oelkuchen werden hierauf ebenfalls gemahlen und unter stärkerem Erwärmen wiederum gepreßt, oder aber man extrahiert das Oel aus dem Samen mit Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff und destilliert das Lösungsmittel ab, wodurch ein reineres Produkt erhalten wird. Frisch gewonnenes Oel ist fast geruchlos und von hellbrauner Farbe, bei längerem Stehen nimmt es jedoch den charakteristischen Rübölgeruch an und trübt sich, indem es Pflanzenschleim absetzt. Von diesem Schleim muß nun das Oel, bevor es zur Factisgewinnung verwendet werden kann, gereinigt werden. Zur Raffination der Oele wird der Pflanzenschleim durch Zusatz von 1—1,5% konzentrierter Schwefelsäure verkohlt, so daß er sich dann leicht absetzt und das überstehende klare Oel abgelassen werden kann; dieses wird dann mit heißem Wasser gewaschen und abermals der Klärung acht bis vierzehn Tage überlassen. Zum Schluß passiert das Oel eine Filterpresse und wird dann bei gewöhnlicher Temperatur in großen Tongefäßen mit 25% Schwefelchlorür versetzt und solange gerührt, bis das anfangs dünnflüssig gewordene Oel wieder dickflüssig wird und schließlich erstarrt. Im Verlauf der Reaktion tritt eine Selbsterwärmung bis zu 80° C ein, die jedoch durch einen Zusatz von Benzol in halber Gewichtsmenge des Schwefelchlorürs vor Zugabe desselben bedeutend vermindert werden kann, wodurch sich gleichzeitig ein helleres Produkt erzielen läßt. Wegen der großen Menge der schädlichen Salzsäuredämpfe, die sich bei dem Erstarren der Oele entwickeln, wird die ganze Fabrikation im Freien ausgeführt. Sofort nach dem Festwerden wird die Masse schließlich aus den Gefäßen herausgenommen, zerkleinert und nach dem Erkalten zwischen Walzwerken zermahlen. Die weiße krümelige Masse wird dann zur weiteren Reinigung erst mit verdünnter Kalkmilch, hierauf mit Wasser gewaschen und schließlich bei einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur auf Hürden getrocknet.

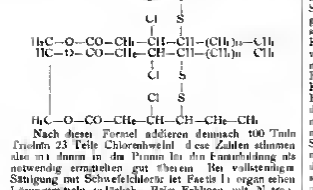
Da der weiße Factis aber um so beliebter ist, je geringer sein Gehalt an Chlorschwefel ist, da dann die Gefahr einer Abspaltung der die Gummiwaren zerstörenden Salzsäure am wenigsten groß ist, so sucht man die Aufnahmefähigkeit der Oele an Schwefelchlorür dadurch zu vermindern, daß man dieselben vorher oxydiert, wodurch ein Teil der doppelten Bindungen durch Sauerstoff abgesättigt wird. Dieses geschieht in der Weise, daß man das Oel in einem Kessel auf 80°—120° C erhitzt und durch ein auf dem Boden des Kessels spiralförmig angeordnetes Rohr mit zahlreichen kleinen Oeffnungen Luft durch das erhitzte Oel bläst, man nennt daher oxydiertes Oel auch „geblasenes" Oel. Mit dem Beginn des Oxydationsprozesses steigt die Temperatur von selbst und muß das Erhitzen dann unterbrochen werden. Durch Regulieren des Luftstromes läßt sich aber der Oxydationsprozeß und somit auch die Temperatur leicht nach Wunsch beeinflussen. Die Dauer des Prozesses richtet sich ganz nach der Höhe der Temperatur und schwankt zwischen zwanzig bis sechzig Stunden. Bei dieser Vorbehandlung nimmt das Rüböl 4—5% Sauerstoff auf und sinkt die zur Factisfabrikation erforderliche Menge Schwefelchlorür auf [illegible]% herunter.

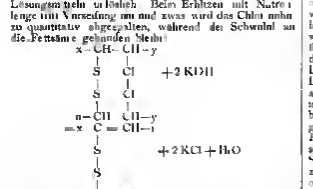
Leinöl, ein trocknendes Oel, besteht aus einem Gemisch von Triglyceriden der Isolinolensäure, Linolensäure und Linolsäure und erfordert zur Factisbildung 30—35% Schwefelchlorür und liefert ein sehr weiches Produkt. Das Oel wird aus dem Samen des Flachses (Linum) ebenfalls durch wiederholtes Auspressen gewonnen. Die Reaktion des Leinöles mit Schwefelchlorür ist durch die in erheblichem Maße erfolgende Salzsäureabspaltung äußerst heftig; es tritt bei der Factisbereitung aus Leinöl ein derartig starkes Schäumen auf, daß die Gefäße nur bis zu einem Drittel beschickt werden dürfen.

Die geringste Menge Schwefelchlorür zur Factisbildung erfordert Rizinusöl mit nur 20%. Rizinusöl, das hauptsächlich aus dem Triglycerid der Rizinolsäure besteht, wird aus dem Samen des gemeinen Wunderbaumes, Ricinus communis, und zwar die beste Sorte durch Auspressen der zerkleinerten, auf [illegible]° C erwärmten Samen gewonnen; durch zweite und dritte Pressung oder durch Extrahieren des Oeles mit Schwefelkohlenstoff erhält man geringere Sorten. Zur Raffinierung erhitzt man das ausgepreßte Oel mit dem gleichen Volumen Wasser zum Kochen und filtriert es dann über Knochenkohle. Für die Herstellung von ordinärem Factis wird Kottonöl (Baumwollsamenöl) verwendet, das aus den Samen der Baumwollstaude namentlich in Amerika als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Baumwollfaser erhalten wird. Die Baumwolle wird in den Egreniermaschinen von den Samen getrennt, worauf letztere in einem mit rotierenden Messern versehenen Zylinder enthülst und zerschnitten werden. Die zerkleinerten Samen werden mittels hydraulischer Pressen ausgepreßt. Zur Raffinierung mischt man das Oel mit Natronlauge, welche in einem feinen Strahle einläuft. Während des Einlaufens wird am besten durch ein Luftstrahlgebläse fortwährend heftig gerührt. Tritt die Ausscheidung — das „Brechen" des Oeles — ein, so erwärmt man auf höchstens 60° C; erscheint die Ausscheidung schwarz, so ist die Reinigung beendet. Man läßt dann absetzen, wäscht das geklärte Oel mit Wasser und treibt es nach der Abscheidung des Wassers noch durch eine Filterpresse. Es benötigt die größte Menge Chlorschwefel, nämlich 45% zur Factisbildung.

Digitized by Google







Die chemischen Vorgänge bei der Entstehung von weißem Factis sind noch nicht vollkommen aufgeklärt. Man muß ihn als ein Additionsprodukt der in den fetten Oelen enthaltenen ungesättigten Säuren mit Schwefelchlorür ansehen, so daß auch hier eine gewisse Analogie mit dem kaltvulkanisierten Kautschuk vorliegt. Als Beispiel sei die Einwirkung von Chlorschwefel auf Triolein[1]) formuliert, wobei drei Moleküle Chlorschwefel mit zwei Molekülen Triolein zusammentreten:

Nach dieser Formel addieren demnach 100 Teile Triolein 23 Teile Chlorschwefel; diese Zahlen stimmen also mit denen in der Praxis bei der Factisbildung als notwendig ermittelten gut überein. Bei vollständiger Sättigung mit Schwefelchlorür ist Factis in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Verseifung ein und zwar wird das Chlor nahezu quantitativ abgespalten, während der Schwefel an die Fettsäure gebunden bleibt:

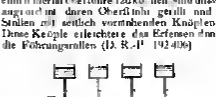
Weißes Factis wird in ausgiebigem Maße für echte und imitierte Paragummiwaren verwendet, da brauner Factis den Block zu sehr erweicht und ihm beim Gefrieren nicht die genügende Härte erreichen läßt, um eine glatte Platte schneiden zu können. Letztere besitzen einen Gehalt bis zu 50% Factis, sogar noch höher. Ferner findet er Verwendung bei der Herstellung nahtloser, getauchter Artikel. Sehr wichtig ist der weiße Factis auch für die gummierten Stoffe, welche kalt vulkanisiert werden. In den letzten Jahren werden hierfür mit öllöslichen Farbstoffen künstlich gefärbte Sorten auf den Markt gebracht, von denen besonders rose gefärbte für Bettstoffe und purpurroten Factis als Ersatz für Zinnober beliebt sind. Aber auch für heiß zu vulkanisierende Gummiwaren findet weißer Factis Verwendung, z. B. bei den feinen Radiergummisorten, da dieselben dadurch bedeutend an Radierfähigkeit gewinnen. Bei Zusatz von weißem Factis zu Gummimischungen, welche heiß vulkanisiert werden sollen, ist hauptsächlich zu berücksichtigen, daß durch Salzsäureabspaltung die Gummiwaren zerstört werden. Man muß demnach diesem Uebelstand vorbeugen, indem man solchen Mischungen gebrannten Kalk oder Magnesia usta zusetzt. Nach Ditmar wirken allerdings die entstehenden Erdalkalichloride nicht gerade günstig auf die Haltbarkeit der Gummiwaren, jedoch sicher nicht in dem Maße zerstörend wie Chlorwasserstoffgas, das den Kautschuk in ein zerreibliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot 2 HCl$ verwandelt. Bleiglätte darf aber keinesfalls mit weißem Factis zusammen beigemischt werden, da das gebildete Bleichlorid den Kautschuk unfehlbar zerstören würde.

Brauner Factis wird durch Erhitzen derselben Öle, welche für weißen Factis verwendet werden, mit Schwefel gewonnen. Rüböl oder Rizinusöl, die in natürlichem Zustande verwendet werden, erfordern 17—22% Schwefel, um zu erstarren. Leinöl und andere stark ungesättigte Öle werden erst in geblasenem Zustande geschwefelt und erfordern dann 6—8% Schwefel. Die Reaktion zwischen Öl und Schwefel wird in Kesseln, welche mit einer Kippvorrichtung versehen sind, vorgenommen. Man erhitzt den Kessel entweder mit offener Flamme oder durch Dampf; in diesem Falle muß der Kessel doppelte Wandungen besitzen. Während der Erhitzung wird bis kurz vor Beendigung der Reaktion, die bei 160°—180° C eintritt und sich durch Schäumen und Hochsteigen zu erkennen gibt, sorgfältig mit einem meist hölzernen Rührer gerührt, damit der geschmolzene Schwefel nicht am Boden liegen bleibt. Es ist nicht nötig, Schwefel in Blumen anzuwenden, da derselbe doch am Boden zusammenschmilzt und es daher vollständig gleichgültig ist, ob derselbe in feiner Mahlung oder in Stangen zugesetzt war. In dem Moment, in welchem das Schäumen einsetzt, steigt die Temperatur infolge der Reaktionswärme auf 240° C. Der Kessel wird deshalb jetzt umgekippt und die Masse in ein flaches Gefäß entleert, in welchem sie erstarrt. Wegen des Schäumens, das besonders stürmisch bei geblasenem Leinöl eintritt, muß der Kessel sehr geräumig sein. Bei Leinöl wendet man am besten niedrigere Temperaturen an und entleert den Inhalt, sobald die Reaktion einsetzt, in mit Wasser gekühlte Blechkübel, in welchen man sie bis zum Erstarren rührt. Die auf die geschilderte Art gewonnenen Factisse sind meist nicht schwimmend. Zur Erzeugung schwimmender Factissorten verwendet man stark geblasene Öle, sodaß der zur Factisbildung nötige Schwefelzusatz auf 3% herabsinkt, und vermindert das spezifische Gewicht noch durch Zusatz von Mineralöl, Ceresin oder Paraffin, deren Gehalt mitunter 30—40% beträgt.

Die chemischen Vorgänge bei der Entstehung von braunem Factis beruhen wahrscheinlich darauf, daß der Schwefel sich an die Doppelbindungen anlagert; für Triolein würde sich demnach folgende Formel ergeben:

---

[1]) Jahrbuch der Kautschuk-Industrie 1911.



Der Schwefelgehalt bei dieser Formel beträgt 15,6%, und die für die Bildung von Factis in der Praxis erforderliche Menge Schwefel 17—22%; man muß daher annehmen, daß im Rüböl auch Körper enthalten sind, die eine Substitution von Schwefel bewirken, wodurch auch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei der Schwefelung von Rüböl in der Praxis seine Erklärung findet. Durch Alkalien wird brauner Factis ebenfalls verseift, wobei der Schwefel aber an die Fettsäuren gebunden bleibt und zwei Moleküle derselben vereinigt.

$$\begin{array}{l} x\text{—CH—CH—}y \\ \quad\;\; | \qquad | \\ \quad\;\; S \qquad S \\ \quad\;\; | \qquad | \\ x\text{—CH—CH—}y \end{array}$$

Brauner Factis wird in bedeutend größeren Mengen verwendet als weißer, sein Zusatz zu Mischungen schwankt zwischen 2—60%. Die Mischungen werden durch Factis nützt weicher; solche, die durch viel mineralische Füllstoffe brüchig geworden sind, wieder elastischer, außerdem sind Mischungen mit Factis beständiger gegen die zerstörenden Einflüsse des Luftsauerstoffes. Von großem Vorteil ist noch sein geringes spezifisches Gewicht.

Außer den erwähnten beiden Sorten werden neuerdings auch zwei andere Arten hergestellt und zwar der gechlorte und geschwefelte Factis, welcher in der Weise hergestellt wird, daß zunächst das Oel mit der Hälfte des zur Factisbildung nötigen Schwefels erhitzt wird und die erhaltene sirupöse Masse nach dem Erkalten mit der halben Menge Chlorschwefel, welcher zur Bildung von weißem Factis für das betreffende Oel erforderlich ist, weiter behandelt wird, und zweitens der besonders für Isolationszwecke elektrischer Kabel geeignete Factis mit einem Zusatz von Asphalt oder Mineral Rubber.

Spinnvorrichtungen für künstliche Seide.

Von Dipl.-Ing. Schreckenbach, Berlin.

Das Jahr 1910 war für die künstliche Seide ein Jubiläumsjahr. Denn vor 25 Jahren im Jahre 1885 veröffentlichte Graf Hilaire de Chardonnet sein Verfahren zur Herstellung einer künstlichen seidenglänzenden Faser aus Nitrozelluloselösung, welches das erste brauchbare Ergebnis auf diesem Gebiete bildete. Das Verfahren wurde Chardonnet in Deutschland (D. R. P. 38368) und in einer Reihe von Auslandsstaaten geschützt. Im Jahre 1890 trat er alsdann mit einer Spinnvorrichtung an die Oeffentlichkeit (D. R.-P. 56331), bei dieser Vorrichtung waren auf einem wagerecht liegenden Rohr, das die unter Druck stehende Kollodiumlösung zuführte, eine Anzahl Spinnorgane angeordnet. Das Zuführungsrohr war von Kanälen zum Umlauf von heißem Wasser umgeben. Die Größe der einzelnen Oeffnung jedes Spinnorganes wurde durch eine kegelförmige Stange, die von außen eingeführt wurde und als Ventil wirkte, geregelt. Das obere Ende der Spinnorgane bildete ein Kapillarrohr, das von kaltem Wasser umflossen wurde. Bei Berührung mit dem Wasser erstarrten die Fäden und wurden alsdann auf Spulen oder Haspeln gewickelt. Die abgerissenen Fäden aufzufangen und wieder anzulegen, ließ Chardonnet längs der Fadenreihe Zangen schwingen, die den gerissenen Faden erfaßten und die ihn auf die Wickelkörper anfügten.

Bei der beschriebenen Vorrichtung tritt also der Faden nach oben aus. Eine große Gruppe von Spinnvorrichtungen arbeitet in der umgekehrten Weise und erzielt dadurch den Vorteil, daß sich der nach unten hängende Faden, solange er noch nicht vollständig erstarrt ist, durch sein eigenes Gewicht streckt. In dieser Weise arbeitete z. B. der erste Apparat von Lehner (D. R.-P. 55949), bei dem die Fäden auf eine Trommel aufgelegt und auf dieser durch einen umgelegten Heizmantel zum Erstarren gebracht wurden. Diese Streckwirkung wird auch dem Verfahren von Thiele dadurch erhöht, daß die aus der Düsenöffnung austretende Fällflüssigkeit in Bewegung versetzt wird, so daß der austretende Faden mitgenommen und dabei verfeinert wird (D. R.-P. 154507, 157157). Zur Erzeugung der Bewegung der Fällflüssigkeit ist die Düse in einem U-förmigen Rohr eingeschlossen, durch das der Faden wieder nach oben geführt wird. Die beiden U-Arme sind durch einen Querarm verbunden, in den ein Flüssigkeitsstrahl eingeführt ist, der die Flüssigkeit in schnellen Umlauf versetzt. In ähnlicher Weise arbeitet eine Vorrichtung von Strehlenert (D. R.-P. 143763) mit dem Unterschiede, daß der Umlauf der Fällflüssigkeit durch Zulauf frischer Flüssigkeit hervorgerufen wird.

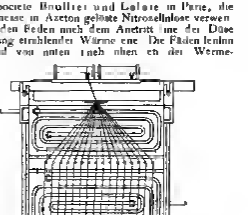
Außer der Behandlung in der Fällflüssigkeit erfordert der Kunstseidefaden je nach seiner Herstellung als Nitrozelluloseseide, Kupferoxydammoniakseide oder Viskoseseide noch eine Behandlung mit verschiedenen Flüssigkeiten, entweder zum Denitrieren oder zum Entkupfern oder zum Waschen. Die neueren Vorrichtungen zeigen das Bestreben, diese Behandlungen des Fadens bei dessen Herstellung möglichst in einem Arbeitsgang vorzunehmen und ihn dabei weiter zu strecken. Bei einer Vorrichtung der Société Française de la Viscose in Paris sind nach dem ersten Fällbad noch drei weitere Bäder vorgesehen, durch die der Faden geführt und gestreckt, sowie warm und kalt gewaschen wird. Um den Faden leicht von einem Bad in ein anderes überführen zu können, sind dazwischen Rollen angeordnet, deren Oberfläche gerillt und die mit mehreren Stiften mit seitlich vorstehenden Knöpfen versehen ist. Diese Knöpfe erleichtern das Erfassen des Fadens durch die Führungsrollen (D. R.-P. 192406).

Fig. 1

Nach einer Erfindung von Joseph Foltzer, die in Fig. 1 dargestellt ist, laufen die verschiedenen Bäder aus Tropfröhren, die nacheinander in der Laufrichtung der Fäden angeordnet sind. Letztere werden dabei in leicht geneigten Rinnen geführt. Mit dieser Führung wird eine Mitnahme gerissener Einzelfäden durch die fließende Fäll- bzw. Behandlungsflüssigkeit erzielt (D. R.-P. 209923). Die Rinnen haben kleine Querdämme mit zahlreichen gesonderten Abfluß für die verschiedenen aufgetropften Flüssigkeiten.

Die Mitnahme gerissener Einzelfäden wird auch mit der Vorrichtung von Chardonnet gemäß der französischen Patentschrift 394609 bewirkt. Die Spinndüsen dieser Vorrichtung münden in eine gemeinsame,

Digitized by Google



von der Fällflüssigkeit durchflossene Rinne, in der der aus vielen Einzelfäden gebildete Faden zur Aufwickelstelle geführt wird.

Die Streckung, die die fließende Fällflüssigkeit ausübt, ist in manchen Fällen nicht genügend. Man führt den Faden deshalb nach dem Austritt aus der Spinndüse über Walzen, die mit verschiedener und zwar mit in der Fadenlaufrichtung zunehmender Geschwindigkeit in den verschiedenen Behandlungsbädern umlaufen und dabei die Flüssigkeiten an den Faden übertragen (D. R.-P. 210 280 und französisches Patent 405 787).

Fig. 1

Die Kunstseidenfäden sind naturgemäß bei ihrer Entstehung sehr wenig widerstandsfähig. Auch bei der Mitnahme durch die Fällflüssigkeit treten, besonders bei schnellem Umlauf derselben, häufig Brüche der Einzelfäden auf, die das Aussehen des Fadens beeinträchtigen. Man hat deshalb vorgeschlagen, die Spinndüse von einer nur langsam fließenden Fällflüssigkeit zu umgeben und erst in einigem Abstand von der Düse die schnell fließende Flüssigkeit durch besondere Leitungen zuzuführen (D. R.-P. 220 051 der Akt.-Ges. J. P. **Bemberg** in Barmen, vgl. Fig. 2, französisches Patent 409 387 und britisches Patent 21 872 v. J. 1908). Zur Vermeidung von Wirbelbildungen an der Eintrittsstelle der schnell fließenden Flüssigkeit ist bei der Vorrichtung von **Bemberg** ein doppelter Abdichtungsring vorgesehen, der das Entweichen von Luftblasen gestattet. Die erste Flüssigkeit wird im Kreislauf geführt. In einem auf die Fällflüssigkeit folgenden Bade läuft zur Förderung des Fadens ein Zahnrad. Die Verzahnung verhindert das Ankleben des Fadens. Ein in dieses Zahnrad eingreifendes kleineres Zahnrad bricht die von dem großen Rad geschlagenen Wellen.

Das Aufwickeln erfolgt auf eine gelochte Spule, auf der eine die Flüssigkeit abquetschende Walze läuft. Bei der Vorrichtung nach der genannten franz. Patentschrift 409 387 wird der Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit der beiden Fällflüssigkeiten dadurch erreicht, daß die Ausflußöffnung des die Spinnbrause umgebenden nach unten verjüngten Behälters von einem zweiten, heb- und senkbaren Behälter umgeben ist, über dessen oberen Rand die zweite schneller laufende Flüssigkeit eintritt. Bei der Verschiebung dieses zweiten Behälters längs des kegelförmigen ersten Behälters wird der für die Einströmung der zweiten Flüssigkeit freibleibende Ring größer oder kleiner und dadurch die Menge und Geschwindigkeit der einströmenden Flüssigkeit verändert.

Bei dem **Aufwickeln der Kunstseide** auf kleine Spulen treten infolge des schnell zunehmenden Spulendurchmessers stellenweise unbeabsichtigte Verdünnungen des Fadens auf und es kleben die Fäden aneinander. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes soll eine Wickeltrommel von großem Umfang verwendet werden, die unmittelbar in die Fällflüssigkeit taucht und auf zwei Tragrollen aufliegt (D. R.-P. 234 215). Die Vergrößerung des Wickeldurchmessers beim Aufwickeln auf eine solche Spule ist unerheblich.

Für Spinnverfahren, die den Faden ohne Eintritt in eine Fällflüssigkeit nur an der Luft erstarren lassen, ist auf eine gute **Trocknung** des Fadens Bedacht zu nehmen. Nach der deutschen Patentschrift 181 277 von **Krafft** in Paris wird der Faden in mehreren Windungen um einen Haspel geführt, auf dem er trocknet, und von diesem Haspel auf eine Spule aufgewickelt, die mit größerer Umfangsgeschwindigkeit als der Haspel umläuft. Der Faden wird also beim Aufwickeln verstreckt.

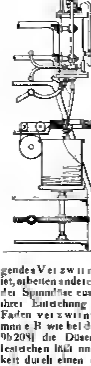
Die Société **Boullier und Lalore** in Paris, die als Spinnmasse in Azeton gelöste Nitrozellulose verwendet, setzt den Faden nach dem Austritt aus der Düse der Wirkung strahlender Wärme aus. Die Fäden laufen freihängend von unten nach oben an der Wärmequelle, z. B. an durch Dampf, heiße Luft oder elektrischen Strom geheizten Radiatoren vorbei, vergl. Fig. 3 (D. R.-P. 210 984). Die Temperatur soll etwa 40° betragen.

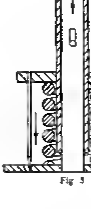
Fig. 3.

Löwe in Paris läßt die Fäden von oben nach unten freihängen und sieht zwischen Düse und Spule einen so großen Abstand vor, daß in den Fäden eine eigenartige Schrumpfung eintritt und bei dem Hin- und Herführen durch den Fadenführer eine schwache Drillung hervorgerufen wird. Da diese Kunstseide infolgedessen nicht den üblichen Hochglanz aufweist, ähnelt sie im Aussehen sehr der Naturseide. Um den Faden durch das Freihängen nicht zu sehr zu beanspruchen, wird er nach einem weiteren Verfahren von Löwe in einem Topf in einigen Windungen abgelegt und durch ein Loch im Boden desselben weiter auf die Spule geführt. Die Maschine wird auch zum Ueberziehen von Textilfäden mit Kunstseidenmasse verwendet. Der Textilfaden läuft zunächst durch eine Düse und wird hier mit einer Appreturflüssigkeit getränkt, die ihn zur Aufnahme der Kunstseidenmasse fähig macht. Dann durchläuft er die die Kunstseidenmasse zuführende Düse, in der er mit dieser Masse überzogen wird (franz. Patente 403 242, 403 243 und Zusatzpatent 13 215, deutsches Patent 244 927).

Vielfach bedarf der Kunstseidenfaden nach dem Aufwickeln auf die Spinnspulen noch einer **Nachbehandlung** teils chemischer, teils mechanischer Natur. Er wird z. B. gezwirnt und zum Zwecke einer nachträglichen Wäsche und Bleiche auf Haspeln in Strähnform gebracht. Hierbei wird er stark in Anspruch genommen. Die **Donnersmarckschen Kunstseide- und Acetatwerke** haben nun gefunden, daß man bei der Herstellung von Viskoseseide in der Weise verfahren

Digitized by Google





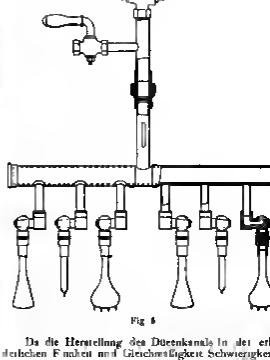


Fig. 4

kann, daß man den Rohfaden mit allen Verunreinigungen auf Spulen von kleinem Durchmesser entwickelt, ihn über den Kopf der in Drehung versetzten Spule abzieht und unter hierbei eintretender Verzwirnung alsdann auf Haspeln entwickelt. Die Fertigbehandlung wie Waschen, Bleichen, Säuern, Trocknen kann darauf in bekannter Weise unmittelbar auf dem Haspel vorgenommen werden. Haspelt man in bestimmter gleicher Länge z. B. 1000 m auf, so sind die Strähne nach der Behandlung verkaufsfertig (D. R. P. 212 954).

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Spannung der Fäden beliebig ändern zu können. Hierzu ist ein kammartiger Fadenführer in Vorschlag gebracht worden, der lotrecht und wagerecht verstellbar ist (D. R. P. 200 824).

Während die vorbeschriebenen Einrichtungen sämtlich die Einzelfäden im Hauptfaden nebeneinanderlegen, so daß ein nachfolgendes Verzwirnen als weiterer Arbeitsgang erforderlich ist, arbeiten andere Vorrichtungen in der Weise, daß die aus der Spinndüse austretenden Einzelfäden unmittelbar nach ihrer Entstehung oder bei ihrer Aufwicklung zu einem Faden verzwirnt werden. Man erreicht dieses, wenn man z. B. wie bei der Maschine von Strehlenert (D. R. P. 96 208) die Düsen in Drehung versetzt oder die Düse feststehen läßt und die die Düse umgebende Fällflüssigkeit durch einen eingeleiteten Flüssigkeitsstrom in Umdrehung versetzt (D. R. P. 102 573). Mit der letzten Ausführungsform wird gleichzeitig ein Anlegen abgerissener Fäden erreicht. Eine andere Möglichkeit, den Faden zu verzwirnen, bietet das Einspinnen in einen sich drehenden Spinntopf, was z. B. von Topham gemäß D. R. P. 125 947 und von Linkmeyer gemäß D. R. P. 169 906 vorgeschlagen worden ist. Eine neuere Vorrichtung, die die beiden erwähnten Maßnahmen vereinigt, ist der Société anonyme des Celluloses Planchon in Lyon geschützt (D. R. P. 210 128). Wie aus der Fig. 4 ersichtlich ist, wird die mit dem Spinnmassebehälter drehbar verbundene Düse in Umdrehung versetzt. Die Ablagerung des Fadens erfolgt in dem mit Fällflüssigkeit gefüllten Spinntopf, der gleichfalls umläuft. Hierdurch wird der Faden in Zykloiden abgelagert.

Die Spinndüsen.

Den wichtigsten Teil der Spinnvorrichtung bildet die Düse, da von ihr im wesentlichen die Form und Stärke des Fadens abhängt. Diese Düsen können, wie oben bereits ausgeführt wurde, drehbar oder fest angeordnet sein. Eine Düse der ersteren Art von der Société française de la Viscose in Paris ist in einem längeren Rohr gelagert, der Außenmantel des Düsenrohres, dem die Masse in der Mitte seiner Länge zugeführt wird, ist im Inneren an dem einen Ende mit Rechts-, an dem anderen Ende mit Linksgewinde versehen, um nach außen entweichende Seidenmasse nach der Rohrmitte zurückzuführen. An der Einführungsstelle der Spinnmasse ist ein Filterraum angeordnet, der Unreinigkeiten zurückhält (D. R. P. 164 321).

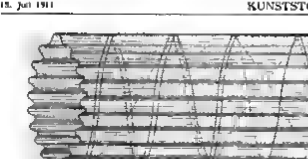
Fig. 5

Das Material der Düse, die ein oder meist mehrere Löcher nach Art einer Brause aufweist, richtet sich naturgemäß nach der chemischen Beschaffenheit der Spinnmasse; vorwiegend verwendet man Glas. Die Düsenkanäle werden durch eingeschmolzene Drähte, die durch Säure herausgelöst werden, gebildet. Sofern es die Spinnmasse gestattet, kann auch Metall verwendet werden. Unter anderen ist Platin vorgeschlagen worden (amerikan. Patent 823 009). Auch Hartgummi soll ein geeignetes Material liefern (amerikan. Patent 858 648). Der Düsenquerschnitt ist in der Regel kreisrund. Man hat jedoch auch einen rechteckigen länglichen Querschnitt in Anwendung gebracht, um bandförmige Fäden zu erzeugen, die besondere Glanzeffekte ergeben (z. B. französisches Patent 406 724).

Fig. 6

Da die Herstellung des Düsenkanals in der erforderlichen Feinheit und Gleichmäßigkeit Schwierigkeiten verursacht, hat man versucht, den Düsenquerschnitt regelbar zu machen. Eine Ausführungsform einer solchen Düse zeigt Fig. 5 (D. R. P. 221 572). Mit den Öffnungen stehen kegelförmig verlaufende, in verschiedenen Höhen einstellbare Nadeln in Eingriff. Die Einstellung der Nadeln erfolgt mittels einer Exzenterwelle, die von außen durch einen über einer Skale spielenden Zeiger drehbar ist und sich gegen eine durch Federwirkung nach oben gedrückte, mit einer die Nadeln tragenden Platte festverbundene Büchse legt, welche auf einem festen, eine Geradführung der Büchse aufweisenden Bolzen verschiebbar ist.

Nach einer Erfindung von Bernstein in Berlin wird die die Spinnlöcher enthaltende Platte von einer zweiten Platte von gleicher Beschaffenheit überdeckt. Die Platten sind derart gegeneinander verdrehbar, daß



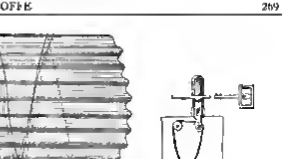


Fig. 7

Fig. 8

die Löcher genau übereinanderliegen oder sich mehr oder weniger überdecken. Diese Anordnung ergibt einen Düsenquerschnitt in Zweispitzform. Liefert also bandförmige Fäden (D. R.-P. 216 391).

Um den Faden bei seinem Austritt sofort von der Fällflüssigkeit umspülen zu lassen, umgibt man die Düsen von einer Kammer, in die Fällflüssigkeit geleitet wird (schweizerisches Patent 39 711 und D. R.-P. 148 889). Bei der Vorrichtung nach dem genannten schweizerischen Patent, der [illegible] Oelmühle gehörig, fließt die Fällflüssigkeit aus der die Spinnkammer umgebenden Kammer aus Kanälen, die den Spinnkanälen parallel laufen. Hierdurch soll ein Verwirren der Fäden verhindert werden. Die die Spinnkanäle aufweisende Platte ist auswechselbar, um die Anzahl der Fäden und ihre Feinheit ändern zu können.

Die Düsen einer Seidenspinnmaschine müssen zweckmäßig jede für sich abstellbar sein, um bei Verstopfungen nicht die ganze Maschine abstellen zu müssen. Man sieht kurze Hähne vor; z. B. sollen nach der französischen Patentschrift 394 000 Gummiquetschhähne nach Art der an chemischen Apparaten verwendeten benutzt werden. Man hat nur nötig in die Leitung ein kurzes Stück Gummischlauch einzufügen. Andrerseits kann es auch erforderlich werden, sämtliche Düsen schnell durch einen Handgriff abzustellen. Hierzu wird, wie in Fig. 6 gezeigt ist, das Massezuleitungs- und Sammelrohr von einem zweiten Rohr umgeben, das die einzelnen Düsenstutzen trägt. Durch Verdrehen des Ueberwurfrohres in Richtung des Rohrumfanges werden die Austrittsöffnungen aus dem Sammelrohr abgedeckt und der Massezufluß unterbrochen. Soll nur ein Düsenrohr abgestellt werden, so dreht man dieses um sein als Hahn ausgebildetes Gelenk und kann alsdann die Düse abschrauben und reinigen. Sowohl in dem Zuleitungsrohr für das Sammelrohr als auch in den Düsenrohren sind Filter für die Spinnmasse angeordnet (D. R. P. 186203).

Wenn man in die Düsenaustrittsöffnung einen Dorn einsetzt, erhält man einen hohlen Faden. Nach der britischen Patentschrift 12879 v. J. 1899 wird ein hohler Dorn verwendet, so daß man durch diesen eine Füllmasse als Seele in das Innere des Fadens führen kann.

Die Aufwickelkörper

Das Ablegen der Kunstseide erfolgt in der Regel, sofern sie nicht, wie oben erläutert wurde, in Zykloidenform in einen sich drehenden Spinntopf gesponnen wird, auf Spulen oder Haspeln. Die Spulen werden vornehmlich aus Glas hergestellt und mit Rillen versehen, um ein Ankleben der Fäden zu vermeiden. Nach dem deutschen Patent 188916 soll auf derartige Spulen in Kreuzwindung gewickelt werden (Fig. 7). Eine derartige Wicklung erleichtert die vielfach übliche Nachbehandlung der Fäden auf der Spule, da die Wasch- oder die Denitrierungsflüssigkeit den Wickel gut durchdringen kann. Man verwendet auch Aufwickelkörper mit verstellbarem Umfang. Schon Chardonnet benutzte Haspeln mit verstellbaren Armen, die sich beim Trocknen und dabei erfolgenden Einschrumpfen des Fadens zusammenziehen. Eine zusammendrückbare Spule nach dem französischen Patent 417 851 besteht aus einzelnen Stäben, die auf einer elastischen Unterlage liegen, die der Fadenspannung beim Trocknen nachgibt. Die Querstäbe der Haspeln, die zur Aufwicklung Verwendung finden, sind mit einem das Ankleben verhütenden Stoff, z. B. mit Zelluloid, bekleidet. Anstelle der Querstäbe kann auch eine ringförmige Bandage aus einem gegen die in der Seide enthaltenen Chemikalien widerstandsfähigen Metall, zweckmäßig Aluminium verwendet werden (D. R.-P. 218 807).

Ein Haspel der Hanauer Kunstseidefabrik, der zur Aufnahme des Fadens während der Zwischenbehandlung und der Durchführung durch Bäder dient, hat Stäbe mit Schraubengewinden. Der Faden schraubt sich auf diesen aufwärts und wird somit längere Zeit behandelt, bis er an dem anderen Ende des Haspels von diesem abgeführt wird (D. R. P. 233 370).

Die Nachbehandlungen

Die Nachbehandlungen bestehen in dem Auswaschen, Denitrieren, Trocknen und Zwirnen. Eine Waschmaschine von Foltzer weist eine endlose, von unten nach oben und zurück geführte Kette auf, in die die Spulen wagerecht eingelegt werden. Bei der Wanderung mit der Kette werden sie von oben mit Waschwasser bespült (D. R.-P. 165 577).

Den Donnersmarckschen Werken ist eine Vorrichtung geschützt, bei der die Spulen, Spulengruppen oder Rahmen turmförmig übereinandergesetzt in einem mit Wasser gefüllten Gefäß untergebracht werden, durch welches sich das Waschwasser von oben nach unten bewegt, während die Spulen absatzweise oder stetig von unten nach oben bewegt werden. Das Arbeiten geschieht also im Gegenstrom (D. R. P. 187 090).

Eine neue Vorrichtung zum [illegible] zeigt Fig. 8. Sie soll das sonst übliche [illegible] ersetzen und hat eine am Gestell fest gelagerte Walze und ein bewegliches Walzenpaar, das in einem Pendel derartig gelagert ist, daß beide Walzen bei einer Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfassen und über die fest gelagerte Walze ziehen und bei der anderen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne freigeben (D. R.-P. 233 373).

Wenn man das Fixieren von Viskosefäden mit einer verdünnten Mineralsäure unter Spannung ausführt, erhält man einen seidenähnlichen Glanz. Eine Vorrichtung zur Ausführung dieser Spannung der Société Française de la Viscose in Paris wirkt ähnlich einer Merzerisiermaschine. Sie hat zwei parallele Träger, über die der Strähn gehängt wird und die durch Vacuum

Digitized by Google

scheiben abwechselnd einander genähert oder entfernt und dabei in Umdrehung versetzt werden (Oesterreich. Patent 19037).

Bei dem Umspulen, das vielleicht über den Kopf der Spule geschieht, muß sorgfältig vermieden werden, daß der Faden mit der Randscheibe der Spule in Berührung kommt. Man setzt deshalb eine Kappe aus Glas auf oder hängt die Fadenführungsöse so hoch über dem Spulenkopf an, daß der sich bildende Fadenballon den Kopf nicht berührt. Zweckmäßig wird diese Oese in der Höhe einstellbar gemacht (D. R.-P. 218 586).

Künstliches Roßhaar

In gleicher oder ähnlicher Weise wie die künstliche Seide wird das künstliche Roßhaar hergestellt. Nur sind die Düsen entsprechend größer zu wählen. Man verfährt auch in der Weise, daß man eine Anzahl der aus der Spinndüse austretenden Fäden zusammenlaufen und verkleben läßt. Um die Fäden vor dem Aufwickeln zu trocknen, was bei dem stärkeren Faden naturgemäß länger dauert, legt man sie auf langen, wandernden Bändern ab. Mit einer Vorrichtung von Jannin in Paris (D. R.-P. 183 001) wird beabsichtigt, ein Ankleben der Fäden an der Ablegestelle zu vermeiden. Er wird in Schraubenlinien über zwei sich gleichzeitig drehende, an ihrem Umfange mit Leisten versehene und in einem Winkel zueinander gelagerte Trommeln geführt. Die Leisten dieser Trommel sind mit Löschpapier, Gewebe oder einem anderen saugfähigen Stoff belegt.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin.

(Fortsetzung.)

7. Plastische Massen aus Kautschuk, Guttapercha, Balata, Harzen verschiedener Art, Wachs verschiedener Art, Teer, Asphalt u. dgl.

Wie die nun folgenden ersichtlichen Verfahren erkennen lassen, hat man mit großem Eifer danach gestrebt, plastische Massen, die für Herstellung der verschiedensten Gegenstände geeignet sind, mit Hilfe von Kautschuk, Guttapercha, Balata, Harzen, Wachs, Teer, Asphalt u. dgl. zu erzeugen. Zahlreich sind die in dieser Richtung durch die Patentliteratur des In- und Auslandes in den letzten zwanzig Jahren veröffentlichten Vorschläge und haben diese zum Teil auch zu anerkennenswerten Resultaten geführt. Die nach den unten angeführten Verfahren erhältlichen Produkte sollen zumeist direkt als brauchbare Ersatzstoffe für Naturprodukte, wie Holz, Kautschuk, Elfenbein usw. dienen und hat man außer den genannten eine große Anzahl chemischer Substanzen zur Erzeugung dieser Kunststoffe mitherangezogen.

a) Massen aus Kautschuk, Guttapercha und Balata.

Hartgummi wird fest und andauernd mit Papier, Geweben, Leder oder dgl. dadurch verbunden, daß man dem fertig gemischten, aber noch nicht vulkanisierten (Weich-)Gummi die Stoffe einpreßt oder einklebt, und dann das Ganze vulkanisiert (Heinrich, Otto und Max Traun in Harburg, D. R.-Patent Nr. 6844).

Zur Herstellung elastischer Behälter für Flüssigkeiten imprägniert oder umhüllt Oskar Neumann in Wesseling a. Rh. sackartige Gestelle aus Draht, Bindfaden oder dgl. mit einer aus Guttapercha, Kolophonium, Chlorwasser und Weingeist bestehenden Masse (D. R.-Patent Nr. 43457).

Plastische Massen für plastische und säurefeste Gefäße erzielt man durch Mischen von Bimsstein, Kautschuk, Schwefel, Öl, Bienenwachs und Vulkanisieren des Gemisches bei allmählich steigendem Drucke (William Kiehl in Butler [New Jersey, V. St. A.] D. R.-Patent Nr. 50006).

Ebenfalls Kautschuk oder Guttapercha und Schwefel sowie eine faserige Substanz enthält das Produkt F. Huntington, Brooklyn (französisches Patent Nr. 346662).

Kautschuk und Holz mischt Emile Lepinee innig (französisches Patent Nr. 345509).

J. Christopher Nichol in Montreal imprägniert ein Gewebe durch und durch mit einem Gummibrei und gewinnt so einen Holzersatz (britisches Patent Nr. 9100/1896).

Mit „Kautschukasphalt“ wird eine Masse bezeichnet, die sich zur Pflasterung von Fahrdämmen, zum Belegen von Bürgersteigen, Terrassen, der Böden von Kellern, Ställen, Lawn-Tennisplätzen usw. eignet. Diese Masse wird dadurch erhalten (Dr. Charles de Cadenberg in Nizza, D. R.-Patent Nr. 116126), daß man Kautschuk gelöst in Terpentinöl, Benzin, Petroleum oder dgl. vermahlenem Asphalt beimischt. Es soll dann das den Kautschuk in Lösung haltende Lösungsmittel auf das in dem Asphalt befindliche Bitumen lösend bzw. erweichend wirken und den Kautschuk auf diese Weise in der Masse gut verteilen. Die Masse wird nach etwa ½stündigem Stehenlassen in gleichmäßiger Schicht auf einem gut getrockneten Kalk- oder Zementbeton ausgebreitet und dann durch Stampfen verdichtet.

Stoffe und Gebrauchsgegenstände aus mineralischen, vegetabilischen oder tierischen Fasern und Klebstoffen (Gummi, Guttapercha usw.) stellt man nach Adolf [illegible] in Vöcklabruck (Oest.) zweckmäßig in der Weise her, daß man die Faserteilchen mittels eines Gebläses auf die mit dem Klebstoff versehenen Stoffe aufbringt, wodurch eine kreuzweise Lagerung und damit eine innige Verbindung der Fasern mit dem Klebstoff erzielt wird (D. R.-Patent Nr. 125313, britisches Patent Nr. 10007/1901, österreichisches Patent Nr. 11088).

Eine zur Herstellung der verschiedensten Gegenstände empfohlene Masse gewinnt Frank Gregory Walker durch inniges Mischen von Metallfasern (Eisen, Stahl) mit Kautschuk, Guttapercha u. dgl. (französisches Patent Nr. 352854, britisches Patent Nr. 1558/1905).

Holz und Kautschuk mischt Octave Petit und will auf diese Weise eine zur Herstellung von Luftschläuchen geeignete elastische, feste, leichte und wohlfeile Masse gewinnen (französisches Patent Nr. 353210).

Säure-, alkali- und dampfbeständig ist die aus Kautschuk oder dgl., Schwefel, Blei und Asbest erhältliche Masse der französischen Patentschrift Nr. 358825, F. Morse Pkert.

Magnesiumsilikat mit Gummi- oder Harzstoffen zusammengeschmolzen und bis zur Härtungstemperatur (200—300°) erhitzt, ergibt eine harte, homogene, durchscheinende Masse, die beim Erkalten nicht schwindet (Paul Horn in Hamburg, D. R.-Patent Nr. 186280).

Ein Gemisch von reinem Kautschuk, Mandelkleie und Kalk soll sich zur Herstellung von Massagegeräten gut eignen (Charles Roth in New York, amerikanisches Patent Nr. 819615).

Als Packmaterial eignet sich das Produkt, das nach der Erfindung Charles L. Iresonole Boston

Digitized by Google

aus einem Gemisch von Kautschuk, Ultramarinblau und Magnesiumsilikat erhalten wird (amerikanisches Patent Nr. 633961).

Setzt man einer Kautschuklösung spinnfähige Pflanzenfasern zu und trocknet die entstehende Masse bei mäßiger Temperatur, so resultiert eine in Platten auswalzbare und vulkanisierbare Masse (Louis Stein in Eschwege, D. R.-Patent Nr. 177064).

Zelluloidlösungen werden nach der Angabe des französischen Patentes Nr. 407116 (John Holland Kirchhoff) mit Kautschuk im Vakuum gemischt, hierauf mit Luft oder einem Gas unter Druck behandelt und schließlich getrocknet. Man erhält dann eine unlösliche, elastische Masse.

Als wasserfest, dauernd plastisch und dehnbar erweist sich die Masse, die man aus Asbestfasern, Kautschukzement (Lösung von Kautschuk in Naphtha) herstellen kann (Edward F. White, amerikanisches Patent Nr. 864277).

Henri Helot verwendet aufgetrennte Bänder zur Herstellung plastischer Massen und behandelt diese zu dem letzteren Zwecke mit Kautschuklösung, Fischleim, Teer, Gelatine und mineralischen Farbstoffen (französisches Patent Nr. 367550). Später ließ er die genannten trockenen Einlagen weg und verarbeitete lediglich die Paste (Zusatzpatent Nr. 6705).

Holzteilchen und Bindemittel (reiner Kautschuk) werden komprimiert und erhitzt. Auf diese Weise gelingt es, nach J. Alonzo John und F. Ph. Joseph Gubelmann einen Holzersatz zu schaffen (französisches Patent Nr. 395950).

Durch Walzen eines Gemisches von (Para-) Gummi, Schwefel, Kalk oder Zinkoxyd, Magnesia und Bleioxyd erzielen The New Eccles Rubber Works Limited in Eccles (Manchester) und Francis Reuben Mitchell auf Walkstücke, Schirmstöcke usw. verarbeitbare Platten (britisches Patent Nr. 22580/1907).

Aus Kautschuk, Graphit und anderen indifferenten Substanzen und Schwefel (in einer zur Gewinnung des Produktes $C_{10}H_{16}S_2$ genügenden Menge) stellt Mayne Wildermann in London ein zum Teil auch gegen Chlor beständiges Ebonit her (britische Patente Nr. 18269/1908 und 12424/1909).

Alle Eigenschaften des Kautschuks soll das Gemisch des Bitumens aus rohem (Asphalt-) Petroleum, das eine schwarze wachsartige Masse darstellt, mit Kautschuk oder Harzseifen aufweisen (Ebenezer W. Stern in Philadelphia, amerikanisches Patent Nr. 875298).

Durch Hinzufügen von hartem Bitumen in pulverisierter Form steigert Jerome Smith in Chicago (britisches Patent Nr. 1207/1910) die schlechte Leitfähigkeit des Kautschuks für Hitze und Elektrizität.

Den Milchsaft der Dyera costulata verarbeitet James Thomas in Twickenham (Engl.) mit einem Fasermaterial (Baumwolle, Hanf, Flachs) und Zinkoxyd, Baryt oder einem anderen Härtemittel auf eine wasserfeste harte Masse (amerikanisches Patent Nr. 717944, britisches Patent Nr. 15621/1901).

Säurefest ist das Produkt, das aus Leinöl, Guttapercha, Schwefel, Harz, Schellack, Pech oder Asphalt gewonnen wird (John A. Just in Syracuse [V. St. A.], amerikanisches Patent Nr. 520600).

Aus Guttapercha, Schwefel, gemahlenem Leder, Baumwollschnitzeln dgl. und Zinkweiß erhalten Zachary Tailer Sabin und Franklin Byrom Beach in Philadelphia (britisches Patent Nr. 26507/1909) eine plastische Masse.

In der Hitze plastisch ist das Gemisch aus Balata mit mineralischen Bestandteilen (z. B. Permanentweiß, Mennige usw.) (Daniel Manson Sutherland in Westholme [Middlesex], britisches Patent Nr. 3241/1900).

Als Reibungsmaterial verwendbar ist die Masse aus Zelluloid, Korkpulver und (Roh-) Kautschuk (Dr. Karl Langfellner in Berlin, D. R.-Patent Nr. 206223, schweizerisches Patent Nr. 43477).

Plastisch und wasserdicht ist die Masse, die Helen L. Remington in Hartford (Connecticut) aus Balata und vegetabilischen Fasern erzeugt (amerikanisches Patent Nr. 651640).

Nach verschiedenen Richtungen hin durch seine Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet ist endlich das aus Balata und Baryt, Magnesia, Lithopon, Holzkohlenpulver, Asbest, Zinkoxyd oder Kalk hergestellte plastische Material (W. H. Kennett in Portland [U. St. A.], amerikanisches Patent Nr. 930482).

b) Massen aus Harzen verschiedener Art.

Gutabgekochtes Öl, zerkleinerte Lumpen oder baumwollene Hadern oder dgl. und Kolophonium oder Pech sind die Bestandteile, aus denen James Brightridge, Robert Crichton Chirpe und Thomas Vokins in Tottenham (England) zur Herstellung von Walzen für Wring-, Waschmaschinen, lithographische und Druckzwecke geeignete elastische Massen erzeugten (D. R.-Patent Nr. 10661).

Künstliches Elfenbein stellt Isaiah Smith Hyatt in Paris aus Zinkoxyd und Schellack in der Weise her, daß er als Lösungsmittel für letzteres Ammoniak anwendet, die Mischung mahlt und in erhitzten Formen zusammenpreßt (D. R.-Patent Nr. 16413).

Schmilzt man Terpentinharz, Schellack und weißes Kolophonium zusammen, so erhält man nach der Erfindung von Rudolf und Adolf Renßler in Gablonz a. N. (Böhmen) einen Bernsteinersatz (D. R.-Patent Nr. 22729).

Aus Zellulose (oder Holzstoff) bezw. im Gemisch mit Horn-, Knochen-, Erdnuß- oder Palmenkernmehl oder dem letzteren allein erhält Albert Magdolf in Pyritz eine formbare Masse, indem er die Stoffe mit einer Lösung von Harz in heißem Wasser und Ammoniak durchtränkt, trocknet und der Einwirkung gespannten, Ammoniakgas enthaltenden Wasserdampfes aussetzt (D. R.-Patente Nr. 38936 und 72798, britisches Patent Nr. 3412/1896).

Weißer Schellack wird geschmolzen und der Schmelze Borax- oder Pottaschelösung und rote oder blaue Anilinfarben sowie Asbest und Lithopone oder Zinkweiß zugemischt. Es entsteht alsdann eine als Ersatz für Elfenbein oder Zelluloid dienende Masse (Wallerstein & Knoll in Fürth i. B., D. R.-Patent Nr. 49507).

Blättrige Substanzen, wie Glimmer werden mit Harz (wie Schellack) vereinigt und ergeben so ein festes und hartes Produkt (Charles Tennant Lee in Boston, britisches Patent Nr. 9927/1889).

Papier, Baumwolle und Wolle werden mit Hilfe eines Bindemittels (Harz) zu einer formbaren Masse vereinigt (A. von Giny in Kings Heath, britisches Patent Nr. 9958/1890).

Gemische von Harz und Paraffin oder Wachs geben harte und dichte Massen (Richard Jenkins Mann in Dublin, britisches Patent Nr. 6751/1891).

Formbare Massen und Farbstoff stellt Wilhelm Grüne in Berlin (D. R.-Patent Nr. 50912) dadurch her, daß er eine gesättigte Kaseinlösung mit Harz- oder Fettseife, gepulverten Erden, Erdfarben, Kohle oder Faserstoffe als Füllmasse mischt und in der Lösung durch Zusatz von Erdmetall- oder Metallsalzen Niederschläge erzeugt, die die Füllmassen einhüllen.

Pulverisierten Bernstein und Ruß mischt Max Simon in London zwecks Erzielung einer zu Pfeifen-, Zigarren- oder Zigarettenspitzenmundstücken verarbeitbaren Masse (britisches Patent Nr. 5885/1892).

Dieterich gibt ein Gemisch mit Wachs, trocknenden und oxydierten Ölen, Harz, Holzfaser und Farbstoff

nach der Erfindung Richard Hermann Wedekinds in Sheffield (britisches Patent Nr. 24032/1893) ein hartes und zähes Produkt.

Steinmehl, Asbest oder Eisenoxyd mischt James Lang in Gothenburg mit Leinöl oder dgl., Harz, Zement und Farbstoff und erhält so ein zur Fabrikation von Türgriffen, Isolationskörpern u. dgl. geeignetes Material (britisches Patent Nr. 3240/1892).

Aus gepulverter Steinnuß und Bindemitteln (wie Albumin, Harz, Tragant oder dgl.) stellt Gilbert George Guild in New York gepreßte Gegenstände her (D. R.-Patent Nr. 6507).

Gegenstände verschiedener Art stellt Richard Pape in Berlin (britisches Patent Nr. 24707/1894) dadurch her, daß er Holzmehl mit Harz (Schellack in Alkohol gelöst) zu einer Paste verknetet, trocknet, pulverisiert und dann in geeignete erhitzte Formen preßt (britisches Patent Nr. 24707/1894).

Holzspäne und Harz werden zur Erzeugung einer plastischen Masse in einem Kessel so lange erhitzt, bis das Harz in Harzöl übergeführt und das Holz z. T. verteert ist (D. R.-Patent Nr. 71184 Dr. Joh. Nikolaus Zeitler in Cannstatt und Karl Kreitz in Bergzabern [Bayern]).

Zur Herstellung wasserfester und temperaturbeständiger plastischer Verzierungen und Gegenstände eignet sich ein Gemisch von Sägespänen bezw. Holzabfällen mit in Spiritus gelöstem Schellack und Käsekitt (D. R.-Patente Nr. 73072 und 74025, W. Gutwasser in Königsberg in Pr.).

Perlmutterartig ist das aus Austernschalenpulver, Zinkweiß, Hornblendemehl, Sandarak und Schellacklösung erhältliche Material (Patent C. Douglas Gentle in Bebington, britisches Patent Nr. 24129/1903).

Setzt man die in Chloroform löslichen Anteile der Bernsteinabfälle (α- und β-Harz) spröden Bernsteinsorten oder auch anderen Harzen (z. B. Kopalharz) zu, so resultiert ein guter Bernsteinersatz (Heinrich Thiemann in Stolp [Pomm.], österreichisches Patent Nr. 22371, französisches Patent Nr. 345196, britisches Patent Nr. 131801/1905). Später setzte Thiemann der Mischung noch Bernstein-, Wein- oder Zitronensäuren oder deren Salze zu (österreichisches Patent Nr. 22372).

Durch Mischen von Holzmehl, Zink- oder Kupfersulfat, Harz, Salpetersäure und Leinöl vermag man nach Frederick Louis Schönemann in Twickenham und John Sheridan Cowper in Gloucester einen brennbaren Holzersatz zu erzielen (britisches Patent Nr. 6232/1896).

Bildsam ist die Masse, die Heinrich Hanke in Berlin und Alexander Schüttkampf in Jena durch Behandeln von festen Abfällen der Brennereien, Brauereien, Zuckerfabriken und dgl. mit Ätzalkalilauge, Auswaschen der Abfälle und Vermischen mit fein verteilten Harzen gewinnen (österreichisches Patent Nr. 1331, Albert Weinkmann in München, britisches Patent Nr. 3900/1897).

Moosstreu gibt ein Gemisch mit teerigen oder harzigen Stoffen und Mineralsubstanzen nach Angabe der britischen Patentschrift Nr. 19358/1899 (Cecil John Reginald Mannering in Blewbury) ein zu Pflasterungen geeignetes Material.

Ebenfalls zur Herstellung künstlicher Furniere eignet sich die Mischung von Holzmehl, Erdfarbe, Mehlkleister, Harzleim, trocknendem Öl und Traubenzucker u. dgl. (Kunstholz-Fabrik Kästner & Frauenmayer G. m. b. H. in Gmünd in der Eifel, D. R.-Patent Nr. 91895).

Vegetabilische Fasern werden zusammen mit einem oxydablen Harz oder Harzöl und einem nicht oxydablen Öl (Fischöl) so hoch erhitzt, daß das nicht oxydable Oel zerstört wird. Auf diese Weise entsteht nach Frederick Lamplough in Glen Ridge (New Jersey) ein Isoliermaterial (britisches Patent Nr. 25420/1897).

Abfälle von Kartoffelmehl- und ähnlichen Fabriken verarbeitet Stanley Beaumont Earle in London dadurch auf hartes Material, daß er diese Massen entlaugt, zerkleinert, mit Harzen imprägniert und mit einem Fällmittel behandelt. Die so behandelte Masse wird wieder zerkleinert und dann gepreßt (britisches Patent Nr. 18340/1898).

Bildsam und nach dem Pressen erhärtend ist die Masse, die man durch Vermischen von Nitrozellulose mit Harzseife und fein verteilten harz- oder bitumenreichen Stoffen und Heißpressen der Mischung erhält (C. H. Storke in Nürnberg, D. R.-Patent Nr. 102962).

Ebonitähnliches Material ist erhältlich, wenn Asbestfasern und Schwefel gemischt werden mit Harz, Asphalt, Teer, Kieselgur und dgl. und das Gemisch vulkanisiert wird (Friedrich Adolph Max Kampf in Lehnin, britisches Patent Nr. 14227/1899).

Zur Fabrikation von Knöpfen und ähnlichen Artikeln eignet sich die nach dem Vorschlag Kornelius Eberhards in Wien durch Mischen von Leinenfasern, Ledermehl, Ton, Baumharz und Leinöl, sowie einer Erdfarbe erhältliche Masse (österreichisches Patent Nr. 4946).

Um bei der Herstellung gewisser plastischer, hart werdender Massen aus Harzen die letzteren leicht und vollkommen zu lösen, setzt Franz Gustav Kleinsteuber in Berlin-Pankow (D. R.-Patent Nr. 114029, britisches Patent Nr. 25006/1899, österreichisches Patent Nr. 3884) den üblichen Lösungsmitteln (für die Harze) eine Mischung zu, die aus Dammarharz, Benzol, Terpentinöl, chinesischem Holzöl (Wood oil) und Rosmarinöl besteht. Die in den Harzen enthaltenen Schleimbestandteile werden auf diese Weise in Lösung gebracht und in die Masse eingeführt, wobei sie sich mit ihr innig und fest verbinden können. Durch die Lösung des chinesischen Holzöls wird auch die Festigkeit der aus den Harzen hergestellten plastischen Massen erhöht.

Dean Potter in Lewiston (New York) macht Holzbrei mit Silikat, harzsaurem Natron (eventuell Kasein) und Aluminiumsulfat (Formaldehyd) (schweizerisches Patent Nr. 47174).

Schmilzt man Paraffin, Harz, Wachs, Talg und Vaselin mit einem öllöslichen Farbstoff zusammen, so entsteht eine die Nachteile der früher für Modellierwachs verwendeten Massen nicht aufweisende Modelliermasse (Hugo Elmquist in Florenz, D. R.-Patent Nr. 116769, amerikanisches Patent Nr. 668595).

Nach der Erfindung von Dr. Zühl & Eisemann in Berlin kann man einen Kautschuk- oder Guttaperchaersatz dadurch erzielen, daß man Harze oder harzartige Körper (Pech, Asphalt oder dgl.) mit chinesischem Holzöl unter Erwärmen mischt, die Mischung mit Chlorschwefel behandelt und alsdann mit Schwefel erhitzt oder indem man das mit Chlorschwefel behandelte Holzöl in Harz, Pech, Asphalt oder dgl. auflöst (D. R.-Patent Nr. 119635). Zweckmäßig erhitzt man das Gemisch von Harz, Asphalt oder Pech und Holzöl längere Zeit auf 200–300° und vulkanisiert es dann. Zwecks Herstellung eines Ersatzmittels für Guttapercha setzt man dem Harz, Pech, Asphalt oder dgl. noch Paraffin zu.

Nach dem Vorschlage der National Packing Company in Glens Falls (New York) mischt man zwecks Erzielung einer harten und dichten Masse fein zerteiltes faseriges Material, Kalk und Talg oder dgl. bezw. Gips und Harz (britische Patente Nr. 23722/1900 und 4125/1901).

Pechwachs, Pech und eventuell Harz verwendet W. Watkins in Streatham (britisches Patent Nr. 25673/1901) zur Erzeugung einer für Golfschlägergriffe geeigneten Masse.

Mischt man Harz (Kopal, Dammar, Fichtenharz), ein gedicktes Leinöl, Schälgras, Melasse, Farbe, Sägemehl und Ton, so resultiert nach Franz Schmid in Wien eine Masse, die sich vorteilhaft zu fugenlosen Fußböden oder Platten verarbeiten läßt (österreichisches Patent Nr. 41177).

Als billiger Ersatz für Hartgummi und dgl. hat Willibald Galinek in Rosenberg (Böhmen) eine Masse empfohlen, die man durch Mischen einer aus Steinkohlenteer, Kolophonium, Asbest, Kaolin, Infusorienerde und Kalk gebildeten Imprägnierungsmasse mit Faserstoffen (Zellulose, Holzmehl, Spinnabfälle) und heißes Pressen der so gewonnenen knetbaren Masse unter hohem Druck erzeugt (D. R.-Patent Nr. 119759, amerikanisches Patent Nr. 662929, österreichisches Patent Nr. 6413).

Wasserdichte Gegenstände aus Fasermaterialien erzielt man durch Erhitzen eines Faserbreies mit Harz und dgl. und Pressen des Gemisches in Formen (Henry Carmichael in Malden [V. St. A.], amerikanisches Patent Nr. 568518).

Karl Kentner in Köln a. Rh. verarbeitet ein Gemisch von Holzmehl, Zinkweiß, Mehlteig, Harzleim, Leinöl und Zucker (Sirup) auf ein verschieden verwendbares Produkt (amerikanisches Patent Nr. 572016, britisches Patent Nr. 16999/1896, schweizerisches Patent Nr. 12530).

Holz oder Holzleim, Harz, Ocker (rot), Leim und Wasser sind die Substanzen, aus denen Francis Thomas Wright in Edinburg (Indiana) ein plastisches Material erzeugt (amerikanisches Patent Nr. 610935).

Aus Schellack, französischem Kalk, Reismehl und Wachs erhält man nach John C. Gerhl in Newark (amerikanisches Patent Nr. 613763) ein zur Herstellung von Gebißplatten besonders geeignetes Material.

Aus zwei zusammengepreßten Lagen besteht das Material, das Joseph Hay Amies in Philadelphia erzeugt hat (amerikanisches Patent Nr. 622877). Die untere Lage ist ein Gemisch von Papierbrei, Harz und Ton und die obere ein solches aus Papierbrei, Oel, Sand, Asphalt und dgl.

Holzfaserbrei und dgl. mischt James A. Wheeler in New-York (österreichisches Patent Nr. 1668, britisches Patent Nr. 10708/1899, amerikanisches Patent Nr. 625372) mit pulverisiertem unverbrennlichem Material, Alkalisilikat, Kalk und Harzen, worauf er das Ganze erhitzt.

Holzartig ist das Produkt, das Johannes Kaiser in Berlin (amerikanisches Patent Nr. 625450) durch Behandeln von lederigen Rückständen der Brauerei oder Weindestillation mit Lauge und Harz erhält, nachdem er das verteilte Gemisch gepreßt, mit gemahlenem Holz und Sirup gemengt, getrocknet und geknetet hat.

Aus einem Gemisch von Wollflocken, Harz, Terra alba, Ton, Britisch Weiß, gekochten Kartoffeln, Aluminium, Schellack, Alkohol und einem Farbstoff soll man verschiedene in der Textiltechnik verwendete Gegenstände, wie z. B. Bobbinen, herstellen können (David Rodgers in Paterson (V. St. A.), amerikanisches Patent Nr. 627207).

Franz Gutsche in Freiberg i. S. vereinigt Papierfabrikationsabfälle, Asphalt, Harz, Terpentinöl, Eisenperoxyd und Talg (amerikanisches Patent Nr. 636657).

Ebenfalls Harz im Gemisch mit Asbest, einer ölgebenden Substanz (Terpentin) und Stearinsäure (Talg) verwendet August Propin in Philadelphia (amerikanisches Patent Nr. 636922).

George W. Heiny in New York kombiniert Kopalharz, Leinöl, kaustische Soda, Manganchlorid, Terpentin, Bleikarbonat und gepulverten Kiesel (amerikanisches Patent Nr. 639495).

Ein Gemisch von Harz, Oel, mineralischen Füllstoffen und ev. Schwefel hat sich als eine gegen Wasserdruck beständige Guß- und Putzmasse bewährt (Louis A. Ritz und Asmus Hansen in Hamburg, D. R.-Patent Nr. 184583).

Leopold Glindmann in Rudolstadt vereinigt Leinöl, Rizinusöl, Harz und Sand oder Marmorpulver (amerikanische Patente Nr. 644765 und 644766).

Feine mittlere Fasern vegetabilischen oder mineralischen Ursprungs mischt John A. Just in Syracuse (V. St. A.) mit einem Füllstoff und Harz sowie einem harzsauren Salz (amerikanisches Patent Nr. 666806). Eventuell setzt er dem Gemisch noch ein trocknendes Oel und einen Trockensubstanz zu (amerikanisches Patent Nr. 666807).

A. M. Diedrich Clemen in Chicago mischt Korkmehl mit einem oxydablen vegetabilischen Oel, Soda, Schellack, Alkohol und Glyzerin, worauf er die Masse in siedendes Paraffin und Harz taucht. Das Resultat ist eine elastische Masse (amerikanisches Patent Nr. 710564).

Dicht und widerstandsfähig ist die nach der Erfindung von Charles Shipp in Islington aus chinesischem Holzöl, Harz und Kork herstellbare Masse (britisches Patent Nr. 17430/1903).

Schellack, Farbstoff und Talk dienen Walter E. Coleman in Newburgh (New York) zur Herstellung eines zu Dekorationsgegenständen geeigneten Materials (amerikanisches Patent Nr. 713607).

Oliver T. Hungerford in Brooklyn mischt Sand, Ton, Talk oder dgl. mit Harz oder Asphalt, einem Oel, Zinkoxyd oder dgl. (amerikanisches Patent Nr. 725960).

Aus Kohlenstaub, Harz, Mangandioxyd, Oel und Schwefelsäure gewinnt George H. Bunker in Covington (Kent.) eine durch Pressen in Blockform überführbare Masse (amerikanische Patentschrift Nr. 739815).

Künstliches Holz ist der Endzweck des Verfahrens von Jean Erdin und Adolf Eron (französisches Patent Nr. 326246). Diese mischen Holzspäne mit Oelfarben, Lacken, Firnissen, fetten Oelen usw., Harz und eventuell Bleioxyd.

Aus Wachs, Gummilack, Teer, Harz, Bitumen, Magnesiumkarbonat und Kautschukabfällen gewinnt H. Charles Brunt einen Kunstkautschuk (französisches Patent Nr. 347943).

Ein Gemisch von Ton, Harz und Dextrin ergibt nach Paul Vincent eine zu Dekorationszwecken geeignete Masse (französisches Patent Nr. 349983).

Kautschukähnlich ist die Masse, die resultiert, wenn man Gummiharze aus der Familie Xanthorrhoea u. dgl. in ein Bad von auf 200° erhitztem vegetabilischem Oel gibt (Roger William Wellman in Temple und Georges Raymond in Paris, britisches Patent Nr. 27688/1908).

Holzersatzstoffe erzeugt The Sagax Wood & Co. in Baltimore (Maryland, V. St. A.) durch Mischen von mit Lösungen von Borsäure und Salmiak durchtränktem Stroh und Holzmehl mit Asphalt, Sorelzement und Kolophonium (D. R.-Patent Nr. 211849, österreichisches Patent Nr. 42869).

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Referate.

Prof. W. Herzberg. [illegible] Unterscheidung von Pergamentpapier und Pergamentersatzpapier. (Wochbl. Papierfabr.) Die Eigenschaften, auf die es beim Pergamentpapier ankommt, werden dem Papier durch ein chemisch wirkendes Verfahren (Behandlung mit Schwefelsäure, seltener mit anderen chemisch wirkenden Mitteln) gegeben; die Eigenschaften des Pergamentersatzpapieres (Pergamyn) aber werden ausschließlich auf mechanischem Wege (geeignetes Mahlen der Faser und scharfes Glätten der Bahn) erreicht. Autor gibt folgende Erkennungsmerkmale für echtes Pergamentpapier an: Man kocht ein handgroßes Stück des zu untersuchenden Papieres tüchtig in verdünnter (2—3%iger) Natronlauge und rührt dabei tüchtig um. Nicht pergamentiertes Papier zerfällt und liefert einen mehr oder weniger feinen Faserbrei; echtes Pergamentpapier behält seine Form, gibt keine Fasern ab und kann aus der Lauge so wieder herausgenommen werden, wie es hineingelegt wurde. Die Nachahmung wird erkennbar dann nur die Feststellung mit Hilfe der Kauprobe führen. Ein kleines Stück des Papiers kaut man tüchtig durch; nicht pergamentiertes Papier kann man zu einem Faserklumpen zerkauen, der sich leicht zerpflücken läßt. Pergamentpapiere lassen sich nicht so zerkauen. Bei den Pergamentersatzpapieren handelt es sich öfters um den Nachweis von Paraffin; zu diesem Zweck extrahiert man das Papier mit Aether, dampft auf dem Wasserbade ein, verseift den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, verdampft wieder zur Trockene, behandelt den Rückstand mit Aether, filtriert, dampft wieder ein, nimmt mit wenig heißem Essigsäureanhydrid auf und läßt erkalten. War Paraffin in dem Papier vorhanden, so scheidet es sich jetzt aus und kann weiterhin noch chemisch und physikalisch weiter geprüft werden. Auch kann man erkennen, ob Pergamentpapier vorliegt oder eine durch Behandeln mit Paraffin erzeugte Nachahmung, indem man feststellt, ob das Papier durch Behandlung mit Aether seinen Glanz und seine Transparenz verliert, was bei den Paraffin-Nachahmungen der Fall ist. —s.

A. [illegible]. Die Verarbeitung des Zelluloid. (Die Zelluloid-Industrie.) Drechslerei und Fräserei.

Wie sich Zelluloid in jeder Weise leicht pressen, blasen und biegen läßt, so läßt es sich auch vorzüglich drehen und fräsen. Das geeignetste Werkzeug für die Zelluloid-Dreherei ist ein gewöhnlicher Flachstahl mit einfachem, schrägem Messerschnitt, wie es auch von Holzdrechslern gebraucht wird; die Drehfläche wird dann glatt und sauber. Meißel, also Drehstähle mit zweiseitiger Fase, sind für Zelluloid unbrauchbar. Ebenso sind beim Fräsen keine Metallfräser, sondern sog. Messerfräser zu benutzen. Arbeiter, die früher als Metall- und Eisendreher tätig waren, eignen sich nicht für Zelluloidbearbeitung; dagegen werden Holz-, Horn- oder Elfenbeindrechsler sich rasch anlernen. — Das in der Drechslerei wie auch Fräserei zur Verarbeitung kommende Rohmaterial darf nicht zu weich (zu frisch), sondern muß gut ausgetrocknet sein, sonst ist die Verarbeitung schwieriger; außerdem läßt das Material leicht ein und wird blasig und wellig. — In der Drechslerei werden einerseits Artikel bis zum Schleifen und Polieren fertig gemacht, ohne eine andere Abteilung zu passieren; es sind dies meist Artikel aus massivem Material, deren Herstellung sich ohne Formenspesen für Presserei billiger stellt, auch Gegenstände aus dickwandigen Röhren kommen in Betracht. — Dann wird die Drechslerei auch gebraucht, um das Material für andere Zweige der Fabrikation (Presserei, Bläserei etc.) vorzubereiten resp. die dort hergestellten Waren nachzuarbeiten. —s.

A. [illegible]. Verziehen, Werfen etc. von Zelluloidgegenständen. (Die Zelluloid-Industrie.)

Wenn man weniger gut ausgetrocknetes Rohmaterial verwendet, so treten leicht Uebelstände durch Verziehen etc. ein; z. B. eine Dose trocknet stärker zusammen, so daß der Deckel oft auch locker darauf sitzt und nicht mehr anliegt, oder der Deckel ist stärker eingetrocknet und geht nicht mehr auf das Unterteil. — Zur Abhilfe entstehender Mängel taucht man kleinere flache Artikel (Spielplättchen, Zahlmarken etc.) in heißes Wasser, glättet sie mit einem heißen Eisen auf der Wärmeplatte und kühlt sie dann in kaltem Wasser ab. Größere glatte flache Artikel erwärmt man in heißem Wasser oder auf der Wärmeplatte und richtet sie dann unter der heißen Presse durch Druck gerade; man läßt dann die Presse langsam abkühlen und erzielt dadurch wieder eine glatte ebene Fläche; event. kühlt man in kaltem Wasser nach. Oft genügt einfaches Pressen oder das [illegible], nach vorherigem Erweichen in heißem Wasser. — Artikeln aus Stäben und Röhren kann man in heißem Wasser durch Biegen wieder die richtige Form geben und sie durch Richten auf einer ebenen glatten Fläche und einfaches Drücken mit den Fingern wieder in gerade Form bringen. Bei den Röhren benutzt man, damit sie nicht einfallen, einen Stahldorn; auf diesen müssen die Artikel leicht drauf aufschieben, damit sie nicht mehr als nötig erweitert werden, und können dann wieder gerade gerichtet werden. Aufgezogene und auf festem Holz- oder Pappkern aufgeleimte Artikel lassen sich durch Aufweichen in heißem Wasser nicht so leicht wieder auf den Kern befestigen; ist die Zelluloidhülle jedoch geplatzt, also das Material stärker geschwunden als der Kern, dann muß durch Zwischenkleben eines Stückes oder, wenn der Riß nicht zu groß ist, durch Verschmelzen mit Lösung die fehlerhafte Stelle beseitigt werden; darauf drückt man dann das Material wieder an und gibt dem Artikel die richtige Form. — Schwieriger liegt die Sache bei gepreßten und geblasenen Artikeln; es ist nicht immer möglich, durch Nachpressen oder Nachblasen dem Uebelstand abzuhelfen; hat sich der Gegenstand nur zusammengezogen und ist dadurch nur in der Naht geplatzt, dann läßt sich durch Zukitten und Verschmelzen der Fehler leicht beseitigen. Längere Streifen, z. B. Films, läßt man, um sie zu glätten, durch zwei heiße Walzen gehen und kühlt sie sofort ab, indem man sie in ein kaltes Bad laufen läßt. —s.

Zelluloidabfälle in Zelluloidwarenfabriken. (Die Zelluloid-Industrie.)

Nach dem Feinheitsgrad geordnet, sind die feinsten Abfälle diejenigen, welche in pulverartiger Form entstehen, z. B. beim Sägen der Zähne in der Kammfabrikation; weiter kommen in Frage die Drehspäne, wie sie besonders bei der Perlenfabrikation produziert werden; eine dritte sehr häufige Form sind die festen Stücke, wie sie z. B. in Kammfabriken abfallen. Die strenge Trennung der einzelnen Farbensortierungen der Abfälle (z. B. farblos-transparent, gelbweiß, blauweiß, schildpatt und uniform) gibt den Abfällen einen wesentlich höheren Wert. — Von Verunreinigungen kommen in Betracht: fremde Bestandteile (Holz, Stoff, Papier, Metall). Besonders unangenehm sind Verunreinigungen aus Horn, Galalith, Knochen, da solche sehr schwer zu entfernen sind und die Abfälle beinahe wertlos machen. — Sind [illegible] Verunreinigungen vorhanden, so sind die Abfälle für den Rohzelluloid-Fabrikanten meist wertlos und werden am besten zum Zwecke des Auflösens (z. B. in Lackfabriken) verwendet. —s.

Bücher-Besprechungen.

La Soie artificielle et sa fabrication. Généralités sur la cellulose. — Origine de la soie artificielle. — La soie de comte de Chardonnet. — La soie Despeissis à l'oxyde de cuivre ammoniacal (Solidification des filaments et leur préparation, description de la filature, le lavage, les séchoirs, l'humidification, le dévidage, retordage etc., machine de filature de comte de Chardonnet, machine du Dr. Lehner, les déchets). — La Viscose. — La Solution au chlorure de zinc. — Les Produits similaires (le Crin, la Paille, le cuir artificiel). — La Récupération. — Les procédés plus récents (Glanzstoff-Fabrik, Linkmeyer, Prud'homme, Meister-Lucius, Friedrich Thiele, Bernstein, Valtar etc.). — Autres imitations de la Soie naturelle. — Par Joseph Foltzer, Ingénieur-textile. — Deuxième édition. — Prix relié (franco) 12 francs. — [illegible] 1911.

In diesem mit zahlreichen Textillustrationen und elf Bildertafeln geschmückten Buche ist besonders wertvoll die eingehende Beschreibung über die Fabrikation von Kupferoxyd-Ammoniak-Seide, welche von dem Verfasser auf Grund eigener praktischer Erfahrung gegeben wird; auch die Kostenberechnungen und allgemeinen Angaben sind von Interesse. Ueber den weiteren Inhalt geben die Angaben des Titels Aufschluß. — Für jeden Kunstseide-Fachmann ist das Buch empfehlenswert. —s.

Laboratoriumsbuch für die Industrie der Oele und Fette. Von Dr. J. Marcusson, ständiger Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamt Berlin. — Mit 21 Abbildungen und 20 Tabellen. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — 1911. — Preis Mk. [illegible].

Der Hauptnachdruck ist auf den analytischen Teil gelegt, der in zwei Abschnitte: die Analyse der natürlich vorkommenden Oele, Fette und Wachse und die Untersuchung technischer Umwandlungsprodukte dieser Stoffe, wie Kerzen, Seifen, Firnisse, Lacke, Oelfarben, Schmiermittel usw., zerfällt. Bei der Auswahl der Prüfungsverfahren ist der Grundsatz befolgt, möglichst für jede Bestimmung nur ein Verfahren anzuführen, und zwar das zuverlässigste.

Nach einem einleitenden Abschnitt über chemischen Aufbau und chemische Veränderungen der Oele, Fette und Wachse werden zunächst die physikalischen, alsdann die chemischen Prüfungsmethoden dieser Stoffe abgehandelt. — Bei den technischen Produkten werden besprochen: Kerzen, Wollspicköle und Oleine, Seifen, Firnisse, Lacke, Oelfarben, oxydierte (geblasene) Oele, Schmiermittel.

Bei der großen Bedeutung des Materials für die Industrie der Kunststoffe und mit Rücksicht auf die besondere langjährige praktische Erfahrung des Autors dürfte das vorliegende Buch unseren Lesern willkommen sein. —s.

Der Werdegang einer Wissenschaft. Sieben gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie von **Wilhelm Ostwald.** — Zweite vermehrte und verbesserte Auflage der „Leitlinien der Chemie". — Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1908. Preis brosch. Mk. [illegible], geb. Mk. 7.50.

Aus wiederholt „umkristallisierten" Vorträgen ist diese naturgemäß nicht erschöpfende Darstellung der Geschichte der Chemie

Digitized by Google

entstanden. In sieben Kapiteln sind ebenso viele Querschnitte durch die chemische Wissenschaft ausgeführt, so daß kein wesentlicher Teil im Gesamtorganismus der Chemie unberührt geblieben ist. Folgendes sind die Titel der einzelnen Vorlesungen: Die Elemente; Verbindungsgewichte und Atome; Die Gasgesetze und die Molekularhypothese; Isomerie und Konstitution; Elektrochemie; Affinität; Chemische Dynamik. — Die chemischen Theorien mit dem Altertum beginnend und in ihrem Entwicklungsgange bis in moderne Zeit betrachtet, werden von dem überragenden Standpunkt des genialen Begründers der physikalischen Chemie aus in gemeinverständlicher Weise mit besonderer Berücksichtigung persönlicher Momente vorgetragen. —s.

Patent-Bericht

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 234687 vom 6. VII. 1909. Delmenhorster Linoleumwerke Bedburg A. G. in Bedburg. Flachpressen für plattenförmige Bodenbeläge wie Linoleum u. dgl. Anstatt der üblichen Preßplatten mit abgerundeten Rändern werden Platten mit federnden Flächen am Aus- und Eintritt der Preßmaschine verwendet. Die Federung wird entweder dadurch geschaffen, daß man die Platten über die Unterstützungsflächen hinausragen läßt, oder daß die Preßplatten mit überstehenden Auflagen aus starkem Eisen- oder Stahlblech versehen werden. Da diese vorstehenden Teile sich beim Pressen biegen, wird die erforderliche Abschrägung ohne weiteres erreicht. B.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 234200 vom 10. I. 1908. Zusatz z. D. R.-Patent 232608 vom 10. I. 1908. Julius Gebauer in Charlottenburg. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Geweben und Gespinsten aus künstlichen Fäden im feuchten Zustande. Das Wesen des Verfahrens des Hauptpatents (s. „Kunststoffe" I. IV 11. S. 186) besteht darin, elastische und gegen Feuchtigkeit widerstandsfähige Kunstfäden usw. unter Mitwirkung von Kautschuk mit nachfolgendem Vulkanisieren zu liefern. Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine weitere Vervollkommnung dieses Verfahrens in der Weise, daß die in Betracht kommenden Gebilde vor dem Vulkanisierungsprozesse einer Behandlung mit Albumin, wie Eiweiß oder Blut, oder Pflanzenalbumin unterworfen werden, und daß das Albumin durch Dämpfen unter Druck während einer der Stärke der Kunstfäden usw. entsprechenden Zeitdauer, und zwar gleichzeitig mit der Vulkanisierung koaguliert wird. Durch die Mitverwendung des Albumins wird das Verfahren des Hauptpatents insofern verbessert, als die gleichen Wirkungen mit Kautschuk allein unter Umständen nur bei höherer Temperatur und mit verhältnismäßig viel Schwefel zu erzielen sind, wobei man Gefahr läuft, die Fasern infolge Bildung von Hartgummi zu verhärten. Auch für das Färben der Fasern ist das neue kombinierte Verfahren von besonderem technischen Werte, weil die Farben dabei fixiert werden. S.

D. R. Patent 235219 vom 31. I. 1909. Hannoversche Kunstseidefabrik G. m. b. H. in [illegible] b. Hannover. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen unter Benutzung von basisch schwefelsaurem Kupfer. Es ist bekannt, ammoniakalische Lösungen von basisch schwefelsaurem Kupfer, das aus Kupfervitriollösungen mit Aetznatron erhalten wurde, als Lösungsmittel für Zellulose zu verwenden (vgl. Erdmann, Anorganische Chemie 3. Aufl., S. 662). Konzentrierte Zelluloselösungen konnten aus den dicken ammoniakalischen Lösungen dieses basisch schwefelsauren Kupfers indessen nicht gewonnen werden, weil das Salz in Ammoniak sehr schwer löslich ist und demgemäß nur zellulosearme Lösungen liefert. Hat man nun das basisch schwefelsaure Kupfer auf der Faser selbst erzeugt, indem man Baumwolle mit Kupfervitriol tränkt und dieser die zur Bildung von basischem Sulfat und Aetzkali fehlt, so ist die Herstellung konzentrierter Zelluloselösungen möglich. Dabei bildet sich aber Kaliumsulfat, das als Fällmittel für Zelluloselösungen den Lösevorgang erschwert. Es wurde nun gefunden, daß man bei Erzielung hochkonzentrierter Zelluloselösungen von isoliertem basischen Kupfersulfat ausgehen kann, wenn man dasjenige basische Kupfersulfat anwendet, das durch Fällen dünner Vitriollösungen mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, und dieses basische Sulfat zusammen mit der Baumwolle in einer zur Lösung des Kupfers nicht hinreichenden Menge Ammoniak zur Reaktion bringt. Das auf diese Weise gewonnene basische Kupfersulfat bietet den Vorteil eines chemischen Individuums ($CuO \cdot 2\,SO_3 + 6\,H_2O$), das konstante Zusammensetzung aufweist, wodurch die Sicherheit des Verfahrens natürlich sehr erhöht wird. Es ist ferner gegen Wärme bis zu 150° vollkommen beständig, während das Kupferhydrat sehr leicht, schon beim Erwärmen, in Ammoniak unlösliches Oxyd verwandelt. Außerdem zeigen die daraus hergestellten Zelluloselösungen eine solche Beständigkeit gegen Temperaturerhöhungen, daß man sie ohne Schädigung auf 6° erwärmen kann. Die Weiterverarbeitung geschieht wie bei den Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bekannten Weise. Es wird z. B. zu 102 kg Baumwolle feinverteiltes basisches Kupfersulfat in Teigform in einer Menge gebracht, die einer Zugabe von 90 kg Kupfer entspricht. Nachdem man noch 2000 l 20prozentiges Ammoniak zugefügt hat, rührt oder schüttelt man um. Nach einer halben Stunde ist alles gelöst. Durch Verdünnen der so erhaltenen Lösung mit etwa 1000 l Wasser erhält man eine brauchbare spinnfähige Kupferoxydammoniakzelluloselösung. S.

D. R.-Patent 235364 vom 28. VII. 1910. Dr. Rudolf Hömberg in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Fällen mit Alkalilauge. Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden besteht darin, daß man Kupferoxydammoniakzelluloselösung in kalte oder warme Natronlauge durch feine Kapillaren preßt. Es hat sich nun gezeigt, daß man besonders wertvolle Produkte dann erhält, wenn man der Zellulosefällflüssigkeit noch Kolloide hinzufügt, die durch die Fällflüssigkeit selbst nicht gefällt werden. Solche Kolloide sind z. B. Albumine, Eiweißstoffe, Leim u. dgl., die zweckmäßig durch Behandlung mit Fermenten derart abgebaut sind, daß durch die Fällflüssigkeiten keine oder nur teilweise Fällung erfolgt. Es wird z. B. eine 10- bis 20prozentige Lösung von Kasein mit Bauchspeicheldrüse in bekannter Weise so weit abgebaut, bis sie mit der Fällflüssigkeit nicht oder nur teilweise niedergeschlagen wird. Die Fällflüssigkeit wird nun derart zusammengesetzt, daß sie z. B. aus gleichen Teilen einer konzentrierten Natronlauge (35 bis 40° Bé.) und einer 10- bis 20prozentigen Kaseinlösung besteht. In diese Fällflüssigkeit, die am besten auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, wird Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Kapillaren wie üblich eingepreßt, und die entstandenen Fäden werden dann wie üblich weiter behandelt. Hervorgehoben sei, daß die Zusatzmittel zur Fällauge, z. B. das abgebaute Kasein, selbst Fällmittel sind. Gibt man in eine Lösung von solchem Kasein Kupferoxydammoniakzelluloselösung, so entsteht sofort eine dicke Ausscheidung, die sich bei der in der Kunstseidenfabrikation üblichen Weiterbehandlung, wie Spülen und Säuern, in Zellulosehydrat umsetzt. Durch die Eigenschaft der Kolloide, selbst als Fällmittel zu wirken, ist man in den Stand gesetzt, die übliche Dichte der Natronlauge wesentlich zu verringern. Die nach dem Verfahren dargestellten Fäden zeichnen sich durch besonders weichen Griff gegenüber den bisher hergestellten aus. S.

D. R. Patent 2351[illegible] vom 19. VI. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. in Elberfeld. Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupfers aus den Waschwässern bei der Herstellung von künstlichen Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Wird aus alkalischer Kupferoxydammoniaklösung, wie solche z. B. bei der Absorption ammoniakhaltiger Gase in Waschwässern aus der Fabrikation von Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch Fällen mit alkalischen Mitteln, z. B. alkalischer Zuckerlösung, und nachfolgendem Waschen mit Wasser entsteht, das Ammoniak durch einen Dampfstrom ausgetrieben, der der in einem geeigneten Apparate herabfließenden Flüssigkeit entgegengeleitet wird, so reduziert sich das darin enthaltene Kupfer zu braunem Kupferoxydul, zum Teil sogar zu Kupfer. Dieses kann indessen durch Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit nur unvollkommen getrennt werden. Es hat sich nun gezeigt, daß das Kupferoxydul bezw. Kupfer mit Leichtigkeit praktisch quantitativ aus den relativ großen Wassermengen gewonnen werden kann, wenn in die den Destillationsapparat entströmenden heißen Flüssigkeiten kleine Mengen gewisser Kolloide als solche oder mit Wasser vorher angerührt eingeführt werden. Hierdurch wird das Kupferoxydul bezw. Kupfer zusammengeballt. Als am billigsten und praktischsten hat sich Stärke irgendwelcher Art erwiesen. Die Wiedergewinnung des Kupfers geschieht am einfachsten so, daß die mit der Stärke versetzte Flüssigkeit durch mehrere Gruben in Kaskadenanordnung durchgeführt wird, wobei der größte Teil des Schlammes sich schon in der ersten Grube als kompakte schwammige Masse zu Boden setzt und die Flüssigkeit am Ende der anderen Gruben klar abläuft. Die Ausführung des Verfahrens geschieht folgendermaßen: In die dicht schwach alkalische, der Ammoniakdestillationskolonne entströmende Brühe, welche das Kupferoxydul in feinster Suspension enthält, wird so viel mit kaltem Wasser zu einer Milch angerührte Stärke zufließen gelassen, daß auf einen Kubikmeter Brühe etwa 1 kg Stärke kommt. Die Mischung geschieht automatisch, indem ein Strahl in den andern fließt. Je nach dem Alkaligehalt des Wassers wird die Menge Stärke um ein geringes erhöht oder vermindert. Als Stärke kann Handelsware geringster Qualität und irgendwelcher pflanzlichen Herkunft (z. B. Weizen-, Reis-, Kartoffel- usw. Stärke) verwendet werden. Man läßt die Verkleisterung am besten in der angegebenen Weise in der heißen Flüssigkeit selbst vor sich gehen, da das Zusammenballen der Kupferoxydule dann am besten und raschesten vor sich geht. Man erkennt die richtige Bemessung der Zusätze am besten daran, daß bei einer entnommenen Probe sich der Schlamm schnell zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollständig klar ist. S.

Britisches Patent 10186/1910. J. Wildmann and The Bradford Dyers Association Ltd. in Bradford. Verbesserung in der Herstellung von Textilgeweben. Bei der Herstellung von Geweben aus reiner Kunstseide oder aus Kunstseide und Baumwolle hat sich die geringe Elastizität der Kunstseide bei deren Verwendung als Kette unangenehm bemerkbar gemacht. Dies läßt sich dadurch vermeiden, daß Kunstseidefäden mit Fäden aus tierischem Material zusammengesponnen werden und dann zur Herstellung der

Digitized by Google

Gewebe dienen. In dem fertigen Gewebe wird dann die tierische Faser durch z. B. Aetzkali entfernt. S.

Britisches Patent 27 639/1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-Ges. in Elberfeld. Verbessertes Verfahren zur Ammoniakwiedergewinnung bei der Herstellung von Zellulosegespinsten nach dem Kupferoxydammoniakverfahren [illegible] Waschwässern. Bei dem Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit alkalischen Mitteln entweicht, da das als Lösungsmittel nicht mehr nötige Ammoniak. Man hat es bisher, da, wo es frei wurde, in Schwefelsäure absorbiert. Dies erfordert nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure, ferner Aetzkalk, um das Ammoniak wieder in Freiheit zu setzen und liefert als lästigen Abfall Gips. Es wurde nun gefunden, daß statt der Schwefelsäure mit Vorteil die beim Waschen sich ergebenden Wässer zu verwenden sind. Wird mit Säure gefällt, so enthält das Waschwasser Kupfersulfat, Ammoniumsulfat und freie Schwefelsäure. Wird in solche Waschwässer ammoniakhaltige Luft eingeleitet, so findet erst Neutralisation statt, dann wird Ammoniak vom Kupfersulfat unter Bildung von Kupferammoniumsulfat gebunden. Aus der alkalischen Fällflüssigkeit wird das mit dem Kupfer verbundene Ammoniak zum Teil durch Erhitzen, der andere Teil nach Zusatz von Alkali oder Erdalkali ausgetrieben. Die Bindekraft der Laugen kann durch Zusatz von 20—30% der bekannten Salze, z. B. von Chlorkalzium, welches mit dem Ammoniak eine Doppelverbindung liefert, erhöht werden. Wird als Fällbad z. B. Natronlauge und Zucker verwendet, so wird beim Waschen ein Teil des Kupfers gelöst und bleibt in dem Waschwasser suspendiert. Werden solche alkalischen Waschwässer in einem Turme ammoniakhaltiger Luft entgegengeleitet, so wird das Ammoniak als Cuprammonium absorbiert. Wird dann diese Flüssigkeit in den bekannten Destillierkolonnen einem Dampfstrome entgegengeführt, so wird das Ammoniak ausgetrieben und kehrt in den Betrieb zurück, das gelöst gewesene Kupferhydroxyd wird als braunes Kupferoxydul gefällt. S.

Französisches Patent Nr. 421 900. Société française de la Viscose. Spinndüse zur Herstellung überzogener Fäden. Der mit einer viskosen Zelluloselösung zu überziehende Faden geht durch eine Düse, welcher durch einen seitlichen Ansatz die den Ueberzug liefernde Lösung zugeführt wird. Vor der Austrittsöffnung des Fadens ist eine Führung vorgesehen, die den Faden genau in der Mitte hält und jedes Abschaben des Ueberzuges verhindert. Zwischen dieser Führung und dem Fadenaustritt kann die Ueberzugbildung den Faden rund von allen Seiten umgeben. S.

Französisches Patent Nr. 423 845. Compagnie Française des Applications de la Cellulose. Verfahren zur Herstellung glänzender Zellulosespinnfäden. Das Verfahren besteht darin, daß kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen mittels eines Fällbades aus Aetzalkali und Erdalkalisaccharat gefällt werden. Man erhält hervorragende Resultate mit einer Kalziumsaccharatlösung, die bei 60° hergestellt ist und einer 30%igen Natronlauge und zwar nimmt man 100 Teile Lauge und 10—20 Teile Saccharatlösung. Die Stärke der Lösung und die Temperatur, bei der sie angewendet wird, können verändert werden je nach dem Gehalt der Zelluloselösung an Zellulose und an Ammoniak. Trotz der Anwesenheit eines Erdalkalisalzes entsteht kein Niederschlag, das Koagulierungsbad ist nur leicht getrübt und zeigt schwach alkalische Reaktion. Die gefällten Gebilde werden noch einige Zeit mit dem Koagulierungsbade, das man zu diesem Zwecke verdünnen kann, behandelt, dann durch Waschen mit Wasser von Ammoniak befreit, durch Säure entkupfert und getrocknet. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b).

D. R. Patent Nr. 235 160 vom 22. III. 1910. Hans Güntherman in Augsburg. Verfahren zur Herstellung von mit Zelluloid o. dgl. umhüllten Stahl- und ähnlichen Bändern oder Drähten sowie von endlosen Zelluloid- o. dgl. Hülsen. Auf einer Platte des Umhüllmaterials (Zelluloid o. dgl.), die die Unterseite darstellt, wird zuerst ein Zelluloidstreifen, dann ein Stahlband (oder andere entsprechende Einlage), wieder ein Zelluloidstreifen usf. unmittelbar nebeneinandergelegt, bis die ganze Platte voll belegt ist. Hierauf wird das Ganze mit einer Platte des Umhüllmaterials (Zelluloid o. dgl.) abgedeckt. Die Vereinigung der Ober- und Unterseite und der Zwischenstreifen unter sich und eventuell mit der Stahleinlage erfolgt sodann in bekannter Weise durch Erwärmen und unter Druckanwendung oder mittels sonstiger bekannter Mittel. Nach dem erfolgten Vereinigen der einzelnen Teile unter sich wird die nun vorliegende, ein Ganzes bildende Platte in der Mitte der eingelegten Zwischenstreifen getrennt, wodurch man die Korsett- oder Taillenstäbe usw. von der gewünschten Breite erhält. Als Einlage können auch statt eines einzigen Bandes oder Drahtes aus Stahl o. dgl. deren zwei oder mehrere verwendet werden (als sogenannte Doppelfedern). Ebenso kann die Stahleinlage mit dem Umhüllungsmaterial fest verbunden werden, oder man kann auch so arbeiten, daß die Einlage lose in der Umhüllung liegt. Endlich kann auch bei diesem Verfahren die Einlage nur als Dorn benutzt werden, der in an sich bekannter Weise nach dem Fertigstellen wieder herausgezogen wird. H.

D. R. Patent Nr. 235 423 vom 30. I. 1909. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Erythren (Divinyl) wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erwärmt. Man löst z. B. das Erythren in Benzol und erhitzt die Lösung im Autoklaven auf 150° während 10 Stunden. Dann treibt man durch Wasserdampf, den man hindurchleitet, das Benzol und etwa entstehende Nebenprodukte ab, wobei eine elastische, dem Kautschuk ähnliche Masse erhalten wird. K.

D. R. Patent Nr. 235 5[illegible] vom 3. VIII. 1910. Thomas Gare in New Brighton, Engl. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von [illegible] Gegenständen in festgesetzter Folge aus gepulvertem Gummiabfall. Die Platten p sind in einem entsprechenden Behälter p^1 gelagert und werden jeweils durch die Gleitstange r ausgetrieben, welche zu der richtigen Zeit gerade durch eine Verbindungsstange r^1 von einem entsprechenden Bewegungsteil der Maschine verschoben wird. Die Platten p fallen abwärts in einen Trog s und werden durch die Stange s^1 und Rippen s^2 in genauer Stellung in der Kammer h^1 gehalten, während das gepulverte Material in vorbestimmten Zwischenräumen und in genügender Menge zugeführt wird. Wenn der Kolben d sich vorwärts in die Kammer h^1 hineinbewegt, wird eine Menge gepulverten Gummis in die Form k getrieben und mit der zugeführten Platte bedeckt. Bei der weiteren Vorwärtsbewegung des Kolbens d erfolgt die nötige Pressung der Gummimasse und eine Verschiebung sämtlicher in der Form befindlicher Platten p und Gummischeiben um eine Strecke gleich der Gesamtstärke einer Platte h und einer Gummischeibe. H.

p
p
r
r
s
A
k
p
d
h
g
h
p
B

D. R.-Patent Nr. 235 591 vom 24. II. 08. Dr. Alexander & [illegible] in Köpenick bei Berlin. Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Fetten. Man unterbricht die Einwirkung von Schwefel oder Chlorschwefel auf fette Oele durch Abkühlung, sobald die Masse in einen plastischen, knetbaren oder mehr oder minder zähflüssigen Zustand übergegangen ist, formt aus der Masse allein oder nach Mischung mit anderen Stoffen Gegenstände und läßt dann die Faktisbildung bei höherer Temperatur vor sich gehen. Dieses Verfahren kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß man den Oelen nur soviel Schwefel oder Chlorschwefel zusetzt, als zur Bildung plastischer knetbarer Massen erforderlich ist, diese nach dem Zumischen weiterer Mengen Schwefel oder Chlorschwefel, gegebenenfalls unter Zusatz indifferenter Füllstoffe formt und im Falle eines Schwefelzusatzes die Reaktion unter Erhitzen zu Ende führt. Man kann endlich auch die plastischen, zähflüssigen Massen in dünner Schicht ausbreiten und darauf Chlorschwefel von außen zur Einwirkung bringen. K.

D. R. Patent Nr. 235 [illegible] vom 3. X. 1910. [illegible] Stierle in Berlin. Maschine zum Auffädeln von gelochten Plättchen. Die auszustanzende Tafel t wird durch Quetschwalzen geleitet und in bekannter Art so transportiert, daß beim Beginn des Stanzens zunächst mittels der Stanze l^1 l^2 das erste Loch [illegible] entsteht, worauf nach dem Vorschieben der Tafel t das Ausstanzen dieser gelochten Plättchen durch die Stanze p^1 p^2 und gleichzeitig das Vorstanzen des zweiten Loches durch die Stanze l^1 l^2 stattfindet usw. In die Matrize p^2 jeder Plättchenstanze ragt nun gemäß der Erfindung eine Nadel n, welche zur Aufnahme der gelochten Plättchen dient. Die Plättchen [illegible] auf die Nadelzentrierung [illegible], die senkrecht [illegible] der Nadel n der Stanze p^2 sichert. Die Nadelzentrierung ist eine aus zwei winkeligen Leisten zusammengesetzte Klemmvorrichtung, deren winkelige Leisten [illegible] der Plättchenleitung von Zeit zu Zeit selbsttätig so weit auseinandergehen, daß die auf ihnen angesammelten ausgestanzten und gelochten Plättchen auf die Nadelfesthaltung l^3 zu liegen kommen. Letztere besteht aus den beiden Nadelklemmen h^1 und h^2 und wird ebenfalls von Zeit zu Zeit selbsttätig geöffnet und geschlossen. Beim Oeffnen von l^3 fallen die Plättchen auf die Nadelfesthaltung l^4 und gelangen von dieser, wenn sich auch diese selbsttätig öffnet, schließlich auf die in die Nadel

Digitized by Google

eingefädelten Faden d. Das Oeffnen der Nadelumschlingung e¹ erfolgt während des Schließens der Nadelfesthaltung f und das Oeffnen dieser während des Schließens der Nadelfesthaltung f². Je nach der Länge der Nadel kann unterhalb der Festhaltung f² noch eine Nadelverriegelung oder auch deren mehrere nach Art von e¹ angeordnet werden. H.

D. R.-Patent Nr. 236602 vom 10. II. 1910. Zusatz zum Patent Nr. 236437. Bernard Loewe in Paris. Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide und [illegible] aus natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchen der Faden in die Luft austritt. Zwischen der Fadenbildungs- und Aufwicklungsstelle ist eine Aufspeicherungsstelle angeordnet, die zweckmäßig aus einem offenen Gefäß besteht, in die der aus den Preßröhrchen austretende Faden einfällt und sich selbsttätig aufwindet. K.

D. R.-Patent Nr. 235814 vom 10. VI. 1910. Vangaud & [illegible] in Oyonnax (Ain). Maschine zum Ausstanzen von Gegenständen aus Zelluloid, Hartkautschuk, Leder und ähnlichen Stoffen. An dem Schieber (f), dessen Bewegung durch feste Anschläge (m, n) am Maschinengestell geregelt wird, sind längere und kürzere Aushebestifte (e) so angeordnet, daß sie, [illegible]

d
h
d, g
m
b
f
v
o
n
m
l
e
l
n
l
a
r
t
a
b

die Stempelmatrize (h) neben den in diese eingeschweißten Messern (a) vortretend, zuerst die ausgestanzten Teile der Platte (c), dann die Platte selbst ausheben. H.

D. R.-Patent Nr. 235494 vom 4. III. 1910. [illegible] in Feldmoching bei München. Unterlage zur Herstellung von Bildern durch Auftragen und Einbrennen von [illegible] Farben, [illegible] und Kreidefarben. Die Unterlage besteht aus Leim-, Harz- und Pflanzenschleimgallerten mit oder ohne Zusatz von Glyzerin, Seifenlösungen und Kleister oder aus Körpern, die mit diesen Stoffen überzogen oder imprägniert sind. Man knetet z. B. eine Gallerte aus 20 Teilen Leim und 30 Teilen Wasser oder 20 Teilen Agar, 30 Teilen Wasser und 100 Teilen Glyzerin. H.

D. R.-Patent Nr. 236115 vom 21. XII. 1910. Edouard Benedictus in Paris. Verfahren zur Herstellung von Verbundgläsern durch Vereinigung von Glasplatten mit an der Oberfläche durch ein Lösungsmittel aufgeweichten Zelluloidplatten. Man taucht in einen mit dem Lösungsmittel (Aceton, Amylacetat) gefüllten Behälter die Glasplatten und Zelluloidblätter in der Reihenfolge ein, wie sie aufeinandergelegt werden sollen. Nachdem man die gewünschte Schichtenfolge erhalten hat, so leert man den Behälter, läßt abtropfen und bringt ihn in einen Raum, wo man in geeigneter Weise eine Luftverdünnung herstellen kann. Infolge der Luftverdünnung wird [illegible] Teilung der Platten das Lösungsmittel [illegible], wodurch die Verdampfung sich auch in das Innere [illegible], wobei die eingeschlossene Luft mechanisch mitgerissen wird. Nach dem Austreiben des Lösungsmittels und der Luft sind die Zelluloidblätter immer noch in teigförmigem Zustande; läßt man nun Luft in den Raum eintreten, so bewirkt der Druck der atmosphärischen Luft, der auf die äußere Fläche der Glasplatten einwirkt, deren energische Vereinigung. H.

Britisches Patent Nr. 1368 v. J. 1911. [illegible] Münch in Boston [illegible]. Verfahren zur Herstellung der Teile von Gummischuhen. Die einzelnen Kautschukstücke, aus denen ein Gummischuh auf dem Leisten zusammengesetzt wird, werden aus unvulkanisierten Kautschukmassen, die in Formen unter hohem Druck gepreßt und [illegible] werden, hergestellt. Die Teile erhalten hierbei ohne weiteres die erforderliche Gestalt. H.

Britisches Patent Nr. 4934 v. J. 1910. Gilbert William Sutton in Stevenage (Engl.). Apparat zum Trocknen und Räuchern von Kautschuk. Der Apparat besteht aus einer mit Tür 2 und Fenster 3 versehenen Kammer 1, in der der Kautschuk 4

5
7
6
3
2
4
4
1
8
9
11
12
10
13
14
16
17
18
15

aufgehängt wird. Oben sind ein Abzugsrohr 5 mit Klappe 6 sowie Lüftungsklappen 7 vorgesehen, während unten ein Rost 8 angeordnet ist. Unter diesem liegen Rohre 9, durch die mittels eines Ventilators 10 warme Luft oder Rauch zugeführt werden kann. Die Rohre 9 besitzen nach unten gerichtete Düsen 11, denen gegenüber schaufelartige Leisten 12 angeordnet sind, welche die austretenden Luftströme verteilen. Der Ventilator 10 saugt die Luft aus einem Kasten 13 an, in dem die bei 14 eintretende Luft durch mit Dampf gefüllte Heizschlangen erhitzt wird. Der Rauch wird in dem Ofen 15 durch Verbrennen von grünem Holz oder Palmnußschalen erzeugt und gelangt bei entsprechender Einstellung der Klappen 16 und 17 durch das Rohr 18 ebenfalls in den Kasten 13, an den das Saugrohr des Ventilators 10 sich anschließt. H.

Britisches Patent Nr. 14493 v. J. 1910 (D. R.-Patent 225530). Albert [illegible] und Moritz [illegible] in Brüssel. Verfahren und Maschine zur Herstellung von [illegible]. Werkstücke 4 aus nicht vulkanisiertem Gummi (Fig. 1) werden auf das untere Ende kleiner Röhrchen 7 aufgeschoben, die in beliebiger Anzahl (z. B. 30 bis 100) in die entsprechenden Löcher einer oder mehrerer Platten 8 eingesetzt werden. Letztere werden nun an die Transportvorrichtung 7 angehängt und durch diese über die verschiedenen Vulkanisierbäder 3 bis 5 gebracht, welche nacheinander auf und nieder bewegt werden, um die Werkstücke 4 in sie einzutauchen. Wenn die Werkstücke eine verhältnismäßig große Länge besitzen, wird vorher eine Latte 47 über die Platte 8 herabgelassen, so daß die Stäbchen 46 der Latte ins Innere der Werkstücke 4 dringen und diese während des Eintauchens in die Behälter 3 bis 5 versteifen. Das gleiche Ergebnis wird durch längere Röhr-

Digitized by Google

39
44
38
31
11
49
37
46
8
6
31
39
7
5
3
4

Fig. 1

39
44
43
48
19
17
41
40
42
16
21
22
11
28
29
31
30
26

Fig. 2

chen 7 erhalten. Nach beendigtem Vulkanisieren wird die Latte 17 wieder aufwärts zur Transporteinrichtung 48 bewegt, welche sie in ihre Anfangsstellung zurückbringt, während die Platte 8 auf die zweite Transporteinrichtung 11 gelangt. Diese bringt die Latten 8 mit den Röhrchen 7 nach den vulkanisierten Werkstücken nach einer Reihe Kolbenpumpen 16 (Fig. 2), deren Kolbenstangen 17 durch eine Querleiste 18 miteinander verbunden sind. Die Enden der Querleiste 18 sind an zwei auf dem vorderen Teil 20 des Gestellrahmens senkrecht geführten Stangen 19 befestigt, deren untere Teile als Zahnstangen 21 ausgebildet sind, die mit zwei auf der durch ein Handrad gedrehten Welle sitzenden Zahnrädern 22 in Eingriff stehen. Durch Drehen des Handrades in dem einen oder anderen Sinne werden die Kolbenstangen auf oder niederbewegt. Unter jedem Pumpenkörper 16 befindet sich eine Vorrichtung, welche zum Festhalten der Werkstücke auf den Röhrchen 7 während des Aufblasens dient. Diese Vorrichtung besteht beispielsweise aus einer Querleiste 28 mit kreisrunden Löchern, an deren Rändern Klemmern 29 federnd befestigt sind, welche beim Eindringen in an einer zweiten Querleiste 31 angeordnete Trichter 30 sich einander nähern, sich dicht an die Röhrchen 7 anschließen und die Werkstücke an letztere anpressen. Die beiden Querleisten werden durch Federn zusammengehalten und sind auf einem durch ein Pedal auf und nieder bewegbaren Rahmen angeordnet. Oberhalb jeder Pumpe 16 befindet sich ein Behälter 39 mit Talkumpulver, welcher durch Schläuche 40 mit den Pumpenzylindern in Verbindung steht. Jeder Schlauch 40 geht zwischen zwei Querleisten 41 hindurch, welche in wagerechter Richtung bewegt werden können und als Klemme dienen. Letztere ist normal geschlossen und verhindert dadurch das Austreten des Talkums. Erst wenn der Kolben der Pumpe sich über der Eintrittsstelle 42 des Talkums befindet, wird auf irgend eine Weise die Klemme 41 geöffnet, so daß dann Talkum in den Pumpenzylinder 16 eintritt. Gleichzeitig drückt die Querleiste 43 die Gummibirnen 44 zusammen, welche durch Schläuche 45 mit den Behältern 39 verbunden sind. Durch dieses Zusammendrücken gelangt ein Strahl komprimierter Luft in die Behälter 39, um das Austreten des Talkums zu sichern. Außerdem können diese Behälter im geeigneten Augenblick durch eine Vorrichtung noch eine Schüttelbewegung erhalten, welche das Austreten des Talkums erleichtert.

H

Wirtschaftliche Rundschau.

Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. Großauheim bei Hanau. Die im ... 1910 mit 2½ Mill. Kapital gegründete Aktiengesellschaft weist für das erste Geschäftsjahr, das nur acht Monate umfaßt und als Baujahr anzusehen ist, nach Betriebsaufwendungen für die Vorbereitung der zu erwartenden Produktion von 35000 Mk. und nach Abschreibungen von 34000 Mk. einen Verlust von 68165 Mk. aus. Der Geschäftsbericht führt aus, daß das erzeugte Material den Beifall der Kundschaft finde. Die Bedeutung des Artikels Kunstseide in seiner vielseitigen Verwendungsart nehme täglich zu; für das neue Geschäftsjahr seien die Aussichten günstiger. In dieses sei die Gesellschaft mit gesteigerter Produktion eingetreten und mit genügenden Aufträgen versehen.

Dr. Grünbaum und Thomas A.-G., Berlin. Unter dieser Firma wurde in Berlin eine Aktiengesellschaft eingetragen zum Zweck der Herstellung, des Betriebes und Erwerbes von Fabriken, die Schallplattenmasse, Schallplatten und ähnliche Artikel herstellen; die beiden Berliner Firmen Dr. Albert Grünbaum und Max Thomas werden übernommen. Das Grundkapital ist auf Mk. 500000 festgesetzt. Zum alleinigen Vorstand wurde Herr Heinrich Löwenthal in Berlin ernannt. Den ersten Aufsichtsrat bilden die Herren Justizrat Dr. Benno Hultsam, Emil Grünbaum und Georg Rensch, sämtlich in Berlin.

Gummi-Werke Elbe, A.-G. in Hamburg und Piesteritz. Die Gesellschaft verteilt für 1910 keine Dividende, da durch die hohen Gummipreise die Rentabilität beeinträchtigt wurde; auch die Filialfabriken in Heidenheim a. d. Brenz und Wernbrunn i. Suhl hatten unter den ungünstigen Verhältnissen des Rohgummimarktes zu leiden. — Das Aktienkapital von 1 Million Mark wurde neuerdings durch Ausgabe von 750000 sechsprozentiger Vorzugsaktien erhöht.

Sarvar (Ungarn). Die dortige Kunstseidenfabrik wurde von französischen Aktionären der belgischen Fabrik Tubize käuflich erworben und soll weiter ausgedehnt werden.

Newyork. „Ein amerikanischer Kunstledertrust. Die Du Pont Powder Company (der sogen. „Pulvertrust") soll jetzt die Fabrikation von künstlichem Leder in Amerika beherrschen. Die Gesellschaft hat sich die Macht über diese Industrie durch Erwerbung der Newburgh Fabrikoid Works in Newburgh N. Y. zum Preise von 600000 Dollar gesichert. Dieser Preis deutet darauf hin, daß die Kunstlederindustrie in den Vereinigten Staaten eine recht bedeutende und blühende Industrie sein muß." („Ledermarkt".)

Die **Kunstlederproduktion** der Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1909 elf Millionen Quadrat-Yards im Werte von 3½ Millionen Dollars. Das Kunstleder wurde hauptsächlich in der Möbelfabrikation, im Automobil- und Kutschwagenbau, sowie zu Buchbinderarbeiten und Lederwaren verwendet, zum Teil auch als Ersatz für Schuhleder.

Die Kunstseidenfabrikation in Rußland. Der russischen Zeitung „Wjestnik finansow" werden über die Aussichten und Entwicklung der Kunstseidenfabrikation in Rußland die nachstehenden Daten entnommen. Im Weltverbrauch von Rohseide nimmt Rußland gegenwärtig den fünften Platz ein mit etwa 100000 Pud (etwa 1600000 kg). Rechnet man hierzu noch die aus dem Auslande importierten Seidenabfälle mit etwa 35000 Pud hinzu, so stellt sich der gesamte Verbrauch von Rohseide, die für die weitere Verarbeitung bestimmt ist, ungefähr auf 135000 Pud. In der Erzeugung von Rohseide steht Rußland unter den Ländern an sechster Stelle mit 30000 Pud (480000 kg). Die Einfuhr von Rohseide nach Rußland betrug in den letzten Jahren gegen 100000 Pud im Gesamtwerte von 21 Millionen Rubel. In Tomaschow in Polen ist jetzt eine Kunstseidenfabrik im Bau begriffen und für den Bau einer weiteren Fabrik im Kreise Sochatschew hat sich eine Gesellschaft gebildet. Wenn diese beiden neuen Fabriken in Polen ihre Produktionsfähigkeit, die auf 24000 Pud im Jahre berechnet wird, voll ausnutzen und wenn man die Menge der Produktion der Fabrik bei Moskau auf etwa 8000 Pud veranschlagt, so würde die Kunstseidenproduktion auch dann noch kaum imstande sein, ⅓ des Seidenverbrauchs in Rußland zu decken. Aus den obigen Zahlenangaben ergibt sich, daß für die alljährliche Verarbeitung noch über 60000 Pud inländische Seide Verwendung finden könnten. Eine Entwicklung der Fabrikation von Kunstseide in Rußland dürfte daher die Entwicklung der Seidenzucht im Lande keineswegs beeinträchtigen. Kunstseide findet im Ausland Verwendung für billige Kleidungsstücke wie Kopftücher für Damen, Cachenez, Verzierungen von Damenkleidern, Spitzen, Stickereien usw. In Anbetracht der zunehmenden Billigkeit der Kunstseide im Vergleiche zur Naturseide haben diese Gegenstände Aussicht, nicht nur eine weite Verbreitung im Innern des Landes zu finden, sondern auch zum Teil z. B. nach Märkten des nahen Orients ausgeführt zu werden.

Kolonial-Wirtschaftliches. Zur Vertretung des für unsere Kolonien bedeutungsvollen internationalen Faserkongresses in Soerabaya auf Java und zum Studium der Kulturen des Sisal-, Bananen- oder Manila-, Dekkan- oder Gambo-Hanfes, von Jute und Kapok auf Java und den Philippinen entsendet das deutsche Kolonial-Wirtschaftliche Komitee den Privatdozenten an der Universität Gießen Herrn Dr. Bruck. Mit der Gewinnung der neuen Spinnstoffe Kapok und Calotropis befassen sich insbesondere Indien, in letzter Zeit auch Mexiko, Brasilien und andere südamerikanische Staaten. Die Kapok-Ernte des letzten Jahres wird auf etwa 70000 Ballen geschätzt. Die technische Verarbeitung dieser Fasern hat nach Mitteilung des Herrn Kommerzienrat Stark-Chemnitz inzwischen weitere Fortschritte ge-

Google

macht, so ist es gelungen, sie gleichmäßig zu machen und als Streichgarn, also mit Woll- und Seidenabfall zu verarbeiten. In Deutschland werden bereits 25 000 Pfund Kapok und Calotropis-Fasern pro Woche verarbeitet. Neuere Versuche haben ergeben, daß sich auch die Samenhaare des westafrikanischen Kautschukbaumes Kickxia für Stoffzwecke verwenden lassen. Vom Reichskolonialamt und dem Kolonial-Wirtschaftlichen Komitee sind Schritte unternommen worden, um auch die Kultur des Kapok und der Calotropis in den deutschen Kolonien durch Saatbeschaffung und Verteilung, durch Verdeutschung der Entkörnungsmaschinen usw. in die Wege zu leiten.

Die Guttapercha- und Kautschuk-Expedition nach Kaiser-Wilhelmsland. Seit seiner Begründung im Jahre 1896 hat sich das Kolonial-Wirtschaftliche Komitee, wirtschaftlicher Ausschuß der Deutschen Kolonialgesellschaft, mit den Fragen der Beschaffung von Kautschuk und Guttapercha aus unseren eigenen Kolonien befaßt. Der Bezug dieser Rohstoffe vom Auslande bedeutet alljährlich einen Verlust von etwa 200 Millionen Mark an unserem Nationalvermögen. Ermutigt durch die Ergebnisse der in den Jahren 1900 bis 1902 mit Unterstützung der Wohlfahrtslotterie und der Deutschen Kolonialgesellschaft unter dem Präsidium Seiner Hoheit des Herzogs Johann Albrecht zu Mecklenburg und der deutschen Industrie ausgeführten Kautschuk- und Guttaperchaexpeditionen nach Westafrika, Hinterindien, dem Malaiischen Archipel und Neu-Guinea, die zur Feststellung wilder Kautschukbestände und Einführung der Kautschukplantagenkultur in Kamerun sowie zur Entdeckung wildwachsender Guttapercha in Neu-Guinea führten, hat das Kolonial-Wirtschaftliche Komitee, wirtschaftlicher Ausschuß der Deutschen Kolonialgesellschaft, im Jahre 1907 die auf drei Jahre angesetzte Guttapercha- und Kautschuk-Expedition nach Kaiser-Wilhelmsland ins Werk gesetzt. Die Mittel wurden von der Deutschen Kolonialgesellschaft (96 000 M.), von der Kolonialverwaltung ([illegible] M.) und von der Kautschuk verarbeitenden Industrie (25 000 M.) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die Leitung wurde dem Botaniker Dr. Schlechter übertragen, die Oberleitung übernahm im Einverständnis mit der Kolonial-Verwaltung in bereitwilliger Weise der Kaiserliche Gouverneur von Neu-Guinea, Herr Dr. Hahl. Der Expedition waren folgende Aufgaben gestellt: Feststellung abbauwürdiger Mengen von Guttapercha und Kautschuk, Ausbeutung dieser Rohstoffe, Heranziehung und Anleitung der Eingeborenen zu einer rationellen Gewinnung dieser Rohstoffe, Verbreitung der Guttapercha- und Kautschukkultur.

Die Lösung dieser Aufgaben wurde wie folgt durchgeführt: Guttapercha wurde in abbauwürdiger Menge in den Gebieten von der Ray-Küste bis zum Bismarckgebirge festgestellt. Die Beschaffenheit der Vorkommen übertrifft nach Dr. Schlechter die der besten Gutta-Distrikte Sumatras und Borneos. Die Erträge schwankten zwischen 4 Pfund und 12 Pfund Gutta pro Baum. Ein Höchstertrag von über 20 Pfund wurde im Minjem-Tale erzielt. An Kautschuk-Lianen wurden im Schutzgebiet nicht weniger als sechs neue Arten gefunden. Besonders wichtig sind neue Ficusarten im Gebiete von Eitape, den mittleren Teilen von Kaiser-Wilhelmsland und des Waria-Flusses. Die erste Ausfuhr von Guttapercha nach Deutschland erfolgte im Jahre 1907. Der ersten Sendung von 480 kg folgten 1908 12[illegible] kg, 1909 2044 kg und 1910 2810 kg. Der Ausbeutung setzten sich anfangs große Schwierigkeiten entgegen. Der Wegebau erforderte eine erhebliche Arbeitsleistung und großen Zeitaufwand. Langwierige und vorsichtige Verhandlungen waren erforderlich, um die wilde Bevölkerung zur Mitarbeit am Wegebau und an der Ausbeutung der ihr als Nutzpflanze bisher unbekannten Guttapercha heranzuziehen. Trotz alledem ist eine fortgesetzte Zunahme der Ausfuhr und Verbesserung der Qualität von Sendung zu Sendung zu verzeichnen. Gegenüber einem für I. Qualität erzielten Preise von 4 M. und für II. Qualität von 1,25 M. bei den ersten Ablieferungen wurden in letzter Zeit Preise von 8 M. bzw. 4 M. in Hamburg erzielt. Auch hat sich das Verhältnis der I. Qualität zur II. von 1:4 in der ersten Zeit auf 2:1 bei den letzten Sendungen gehoben. Die Anleitung der Eingeborenen zu einer rationellen Gewinnung von Guttapercha und Kautschuk ist in der Umgebung von Friedrich-Wilhelmshafen und am Eitape durch die Unterstützung durch das Kaiserliche Gouvernement mit Erfolg durchgeführt worden. Die Anlage von Kautschukpflanzungen in größerem Maßstabe war inzwischen durch die Neu-Guinea-Compagnie selbst erfolgt: über 1100 ha Ficus elastica, Castilloa und Hevea stehen heute bereits unter Kultur. Kleinere Versuche mit der Guttaperchakultur waren von dem Kaiserlichen Gouvernement unternommen worden. Außerdem hat die Expedition wichtige Fingerzeige gegeben zur Ausbeutung weiterer Nutzpflanzen, z. B. von Fasern verschiedener Gnetumarten, die nicht allein in Kaiser-Wilhelmsland, sondern auch im Bismarck-Archipel weit verbreitet sind, ferner [illegible] Ausbeutung einer Faserbanane, die im [illegible] dem Werte in großen Mengen auftritt und die der Stammpflanze des Manilahanfes nahe verwandt ist. Auch aromatisches Harz hat die Expedition im Wariagebiete vielfach angetroffen.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse der Expedition hat das Komitee nunmehr hinter der Küste im Bezirk Friedrich-Wilhelmshafen in Verbindung mit dem Kaiserlichen Gouvernement und unter dessen Kosten [illegible] eingerichtet, die zunächst auf die Dauer von drei Jahren 1911, 1912 und 1913 betrieben werden. Von diesen Stationen aus werden die Eingeborenen in der Gutta- und Kautschukgewinnung belehrt. Für den Aufkauf von Gutta und Kautschuk garantiert das Komitee der eingeborenen Bevölkerung einen Mindestpreis von 1 M. pro Kilogramm. Ferner hat das Komitee dem Kaiserlichen Gouvernement als Ansporn für die Bevölkerung einen Betrag für Gutta- und Kautschukprämien zur Verfügung gestellt. Außer den ihr gestellten wirtschaftlichen Aufgaben hat die Expedition weitere Ergebnisse auf wissenschaftlichem Gebiet erzielt. So hat sie wesentlich dazu beigetragen, unsere Kenntnisse der noch wenig bekannten Flora von Kaiser-Wilhelmsland zu bereichern. Eine erhebliche Zahl neuer Gattungen und weit über 1000 neue Spezies wurden entdeckt. Die umfangreiche Sammlung wird zur Zeit im Königlichen Botanischen Museum Dahlem-Berlin durch die Herren Dr. Lauterbach und Dr. Schlechter bearbeitet. Die Expedition hat ferner dazu beigetragen, neue Gebiete geographisch zu erforschen. Die Ergebnisse sind in mehreren Karten niedergelegt. Der Direktor des Königlichen Botanischen Gartens und der Kustos der Botanischen Zentralstelle für die Kolonien in Berlin erkennen die unter so schwierigen Verhältnissen erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse an. Insbesondere aber wird den wirtschaftlichen Ergebnissen der Expedition von den Erwerbsgesellschaften im Schutzgebiet und namentlich auch von der Guttapercha und Kautschuk verarbeitenden Industrie, von der elektrotechnischen und der Kabelindustrie fortgesetzt das größte Interesse entgegengebracht. Nach einer Mitteilung des Staatssekretärs des Reichspostamts ist das Guttapercha- und Kautschukunternehmen in Neu-Guinea auch für die Reichs-Telegraphen-Verwaltung von großer Bedeutung. Nach dem Urteil des Kaiserlichen Gouverneurs von Neu-Guinea hat die Expedition, soweit es im Bereich der Möglichkeit lag, ihre Aufgabe erfüllt und befriedigende Resultate erzielt. Der Gouverneur hebt hervor, daß die Einführung der Guttaproduktion in Neu-Guinea bereits Veranlassung zur Erhebung einer Eingeborenenkopfsteuer gegeben habe und daß die Ausbeute der Guttabestände, für welche sich jetzt kapitalkräftige Unternehmer interessieren, geeignet sei, für das Schutzgebiet eine außerordentlich wertvolle Erwerbsquelle zu werden und der Aufschließung des Landes Vorschub zu leisten.

Verbilligter Transport von Galalith-Abfällen. (Nachdruck verboten.) Von der Königlichen Eisenbahndirektion Berlin ist an die Ältesten der Kaufmannschaft folgende Anfrage gerichtet worden: „Aus Anlaß eines Frachterstattungsantrages sind wir in eine Prüfung der Frage über die Tarifierung von „Galalithabfällen (Kunsthornabfällen)“ eingetreten. Nach der jetzigen Tariflage ist dieser Artikel nach der allgemeinen Wagenladungsklasse zu verfrachten. In dem Frachterstattungsantrage wurde die Frachtberechnung nach dem Spezialtarif III bzw. nach dem besonderen Ausnahmetarif für Düngemittel, wie für „Abfälle für Dünger“ gefordert mit der Begründung, daß die Galalithabfälle gleich den letzteren zur Kunstdüngerfabrikation verwendet würden. Die Untersuchung einer Probe des in Rede stehenden Artikels durch unsere chemische Versuchsanstalt hat folgende Bestandteile ergeben: 9% mineralische Stoffe, in der Hauptsache Tonerde und etwas Eisenoxyd. Giftige Metalloxyde wie Zinkoxyd waren nicht enthalten, 91% Kasein (Stickstoffsubstanz).

Hiernach ist das Erzeugnis zur Herstellung von Düngemitteln anscheinend geeignet. Bei einer bereits im Jahre 1907 vorgenommenen Untersuchung einer Probe Galalithabfälle auf Grund eines gleichen Antrages wurde dagegen das Vorhandensein von 2 bis 4 Prozent Zinkoxyd neben den obengenannten Bestandteilen festgestellt und aus diesem Grunde die Verwendung der Abfälle zur Kunstdüngerfabrikation wegen der für Pflanzen giftigen Eigenschaften dieses Stoffes nicht anerkannt.

Um nun die Berechtigung der geforderten Frachtberechnung prüfen zu können, ersuchen wir ergebenst um gefällige Stellungnahme und Mitteilung, ob und in wie weit der fragliche Artikel tatsächlich zur Herstellung von Düngemitteln verwendet wird und ob ein wirtschaftliches Bedürfnis zur Aufnahme in den Spezialtarif III in Bezug auf seinen Wert und Verwendungszweck vorliegt.“

Die Korporation hat darauf folgendes erwidert: „Auf das gefl. Schreiben vom teilen wir ganz ergebenst mit, daß nach den von uns eingezogenen Erkundigungen Galalithabfälle, die infolge der Behandlung bei der Fabrikation mit Formaldehyd zu einem industriellen Zweck nicht mehr gebraucht werden können, zu Düngezwecken Verwendung finden. Wenigstens haben wir eine andere Verwendungsart nicht festzustellen vermocht. Auch der Preis dieses Artikels ist niedriger als der für Hornabfälle, welche bereits dem Spezialtarif III angehören. Während letztere etwa 11 bis 12 Mark für 100 kg kosten, schwankt der Preis für Galalithabfälle zwischen 4 M. u. 14 Mark für 100 kg, zeitweise scheinen dieselben überhaupt unverkäuflich zu sein. Demnach dürfte sowohl nach dem Wert als dem Verwendungszweck die Aufnahme von Galalithabfällen in den Spezialtarif III zu befürworten sein.“

Bodermann

Technische Notizen.

Zur Vulkanisationstheorie des Kautschuks. Obgleich ich in der Tat zum ersten Male kolloid- und daneben chemische Gesichtspunkte, insbesondere die Erscheinungen der Adsorption für die Theorie der Schwefel[illegible] bei der Vulkanisation des Kautschuks herangezogen habe, möchte ich doch mit allem Nachdruck gegen die irrtümliche Mitteilung von F. W. Hinrichsen auf Seite 213 vorliegender Zeitschrift protestieren, nach welcher ich eine „reine Adsorptionstheorie“ der Vulkanisation aufgestellt hätte oder „ausschließlich“ zu ihren Vertretern gehörte. — Zur Richtigstellung bitte ich die Leser auf meine Originalarbeiten (Kolloid-Zeitschr. 6,

Digitized by Google

166, 1910; 7, 45, 1910), sowie auf eine demnächst in der Kolloid-Zeitschrift erscheinende dritte Mitteilung verweisen zu dürfen.

Wo. Ostwald.

Ueber neuere Koagulationsmittel für Kautschuk. Das Chem. Labor. für Handel und Industrie von Dr. Robert Henriques Nachf. (Inhaber Dr. Eduard Marckwald und Dr. Fritz Frank) in Berlin macht hierüber in der „Chemischen Industrie“ folgende Angaben: **Purub** ist ein Koagulationsmittel, welches nach dem D. R. P. 160 235 Herrn D. Sandmann, Berlin geschützt ist. Purub ist Fluorwasserstoffsäure von bestimmter Konzentration. Die ersten Versuche zur Verwendung dieses Koagulationsmittels liegen bereits annähernd vier Jahre zurück. Der Grundgedanke für die Anwendung desselben lag in der Uebertragung der Verwendung der Fluorwasserstoffsäure aus der Frucht-Konservenfabrikation auf die der Konservierung von Kautschuk. Der Wert des Purub ist denn auch nach den bisherigen Erfahrungen vor allen Dingen in der hervorragenden präservierenden Wirkung dieser Säure zu finden. Es ist bereits mit Purub aufbereiteter Kautschuk sowohl von den Wildbeständen des Amazonas in größeren Posten auf dem Londoner Markt zu exzeptionell hohen Preisen verkauft, wie andererseits solcher aus Ceylon und den Malay Straits. Die Produkte haben guten Nerv und vor allen Dingen gutes Aussehen. Die mit diesem Koagulationsmittel aufbereiteten Rohkautschuke erscheinen auch in der Verarbeitung gleichfalls gut zu verhalten. Auch besonders aus deutschen ostafrikanischen Plantagen sind bereits größere Sendungen von Purub-Manihotkautschuk auf dem Hamburger Markt zu normalen Preisen verkauft. Die Verarbeitung auch dieser Sorte hat sich als normal erwiesen. Es sind also gewissermaßen die Versuche mit Purub bereits aus dem Versuchsstadium heraus. Wie sich das Koagulationsmittel im großen weiter bewähren wird, muß erst die Zeit lehren, denn es kommt ja bei dem Kautschuk alles darauf an, wie sich die aus demselben hergestellten Waren beim Lagern und im Gebrauch verhalten. Wir möchten nicht unerwähnt lassen, daß die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure uns insofern vom theoretischen Standpunkt aus der Essigsäure gegenüber überlegen erscheint, weil die erstgenannte Säure ja mit den Salzen der Milchsaft-Verbindungen eingeht. Die Salze der Fluorwasserstoffsäure sind beständig, auch bei der ziemlich energischen Behandlung der Kautschuks in der Gummiwarenindustrie, während die der Essigsäure nicht beständig sind und dazu geführt haben, daß man dem nach dem Essigsäureverfahren gewonnenen Kautschuk etwas reichlich besorgt gegenübersteht. **Marlinol** ist ein Holzdestillat, welches in angereicherter Form Essigsäure, Holzgeist und Kreosote enthält. Es soll etwa die flüssige Form der Rauchbestandteile präsentieren. Das Produkt ist Herrn Hull, Ceylon, patentiert. Als weitere neue Mittel sind zu erwähnen **Pinol**, ein Koagulationsmittel, welches von einer englischen Firma in den Handel gebracht wird. Dieses Produkt ist nach den hier ausgeführten Untersuchungen nichts weiter wie Alaun. **Compound** ist ein Gemisch aus verdünnter Essigsäure und Kresol. Beide Substanzen sind durch Zusatz von Alkohol annähernd in Lösung gebracht. Das Mittel wird von Mexiko aus angeboten mit großer Reklame. Neuartiges ist in dieser Komposition nicht zu erblicken. Weiter ist das Mittel **Fused** zu erwähnen. Dieses besteht aus organischen Verbindungen. Die Untersuchung ist noch nicht zu Ende geführt. Weit wichtiger und nennenswert vom theoretischen Standpunkt aus zu derselben ist die Patentanmeldung des Herrn Direktor Wilhelm Pahl, Dortmund, welcher zur Koagulation Kohlensäure anwendet und nach seinen Angaben und auch nach den gezeigten Proben einen hervorragenden Kautschuk auf diese Weise erhalten haben will. Bei diesem Verfahren scheint gleichfalls die Bildung der Karbonate aus den Salzen der Pflanzensäfte von nicht zu unterschätzender Bedeutung zu sein, ebenso wie die im übrigen anzunehmende Indifferenz der Kohlensäure dem Kautschuk gegenüber.

Zeresinpapier. Zum Einwickeln von Gegenständen, die nach Möglichkeit gegen die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit geschützt werden sollen, benützt man mit Wachs, Paraffin oder Zeresin getränktes Papier. Recht gut eignet sich ein Gemisch aus gleichen Teilen Stearin, Talg und Zeresin; in die geschmolzene Masse wird unsatiniertes Papier eingetaucht; dieses Zeresinpapier bleibt geschmeidig. Man kann, wie es für manche Geschäftszwecke erwünscht sein wird, das Papier auf einer Seite bedrucken, ehe es mit der wachsartigen Masse getränkt wird; jedoch müssen die bedruckten Papiere dann 24 Stunden lang an der Luft gehangt haben, damit die Druckfarbe gut eingetrocknet ist und nicht ausläuft.

Färben von Kunstseide. (Von Georg Sard in Göppingen.) Kunstseide-Borten, welche zum Färben bestimmt sind, werden 5 bis 10 Minuten mit Benzin behandelt, getrocknet, dann in warmem Wasser genetzt. So vorbehandelte Borten habe ich in einem ca. 32° C warmen Färbebad mit Glaubersalz und substantiven Farbstoffen ca. 2 Stunden nach Muster gefärbt. Zur Erhöhung von Glanz und Festigkeit habe ich die Spitzen durch eine ca. 1%ige Gelatine genommen. Die Spitzen wurden auf einem Werkkissen, die linke Seite nach oben, mit mäßig warmem Bügeleisen geglättet.

Analyse von Handelsdextrinen. (Von C. A. Browne und A. H. Bryan.) Verfasser empfehlen folgenden Analysengang: Spezifische Drehung. 10 g der fein verteilten Probe werden in ca. 60 cm³ kalten Wassers gelöst und mit 5 cm³ Tonerdebrei behandelt. Das Ganze wird dann auf 100 cm³ aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert, wobei ein mit einer 6%igen Kaliumbichromatlösung gefülltes 3 mm Rohr als Lichtfilter dient. Die spezifische Drehung α_D ist $= \frac{34{,}68 \times V}{20}$, wobei V = Ventzkegrade sind.

Viskosität. Die Viskosität einer Lösung von 100 g der Probe in 200 cm³ kaltem Wasser wird mit irgend einem maßgebenden Viskosimeter bestimmt und zur Kontrolle unter gleichen Temperaturverhältnissen und Bedingungen die Bestimmung wiederholt. Nach 24 und 48 Stunden wird die Viskositätsbestimmung nochmals mit der gleichen Lösung ausgeführt.

Feuchtigkeit. 2 bis 5 g der Probe werden 5 Stunden bei 105° C getrocknet. (Absolute Gewichtskonstanz kann nicht erreicht werden.)

Asche. 5 bis 10 g werden in einer Platinschale zu schwacher Rotglut erhitzt, wobei man darauf achtet, daß die Asche nicht schmilzt.

Lösliche Stärke wird durch die Blaufärbung angezeigt, welche die kalte, filtrierte wässerige Lösung des Dextrins nach dem Abkühlen mit Jodlösung liefert. Es werden in diesem Falle zweimal je 10 g Dextrin in 80 cm³ kalten Wassers aufgelöst. Die eine dieser Lösungen wird mit kaltem Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtriert und 20 cm³ des Filtrats zur Trockne gedampft, und der Rückstand nach einstündigem Trocknen bei 105° C gewogen. Sein Gewicht abzüglich der gefundenen Aschenmenge ergibt die in kaltem Wasser lösliche organische Substanz. Die zweite Lösung wird zum Sieden erhitzt, abgekühlt, auf 100 cm³ aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. In 20 cm³ des Filtrats wird dann, wie vorher beschrieben, die in heißem Wasser lösliche organische Substanz bestimmt. Die Differenz zwischen dem Gewicht der in heißem Wasser und der in kaltem Wasser löslichen organischen Substanz ergibt den Gehalt an löslicher Stärke.

Unveränderte Stärke. Stellt sich bei der mikroskopischen Prüfung heraus, daß der beim Auflösen in heißem Wasser verbleibende Rückstand Körnchen enthält, die durch Jodwasser blau gefärbt werden, so wird er gesammelt, ausgewaschen und die Stärke in üblicher Weise bestimmt.

Reduzierender Zucker. Ein aliquoter Teil des Auszuges mit kaltem Wasser wird nach Allihns Methode behandelt und das Resultat auf Dextrose berechnet.

Dextrin. Von der spezifischen Drehung (siehe oben) wird der auf die gefundene Dextrose entfallende Betrag abgezogen und die verbleibende Differenz mit $\frac{100}{164}$ multipliziert. Diese Zahl ist der Prozentgehalt des Handelsdextrins an reinem Dextrin. (α_D ist für reines Dextrin = 164°).

Unbestimmte lösliche Substanz. Der Gehalt an organischer in kaltem Wasser löslicher Substanz, vermindert um den berechneten Gehalt an Dextrin (+ reduzierenden Zucker), ergibt den Gehalt an unbestimmter löslicher Substanz.

(Durch Seifensiederzeitung.)

Kongresse und Ausstellungen.

Der **VI. Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik** wird anfangs September 1912 in New York und in Washington abgehalten werden. Der wissenschaftliche Erfolg des Kongresses ist durch die Zahl der zugesagten Berichte, sein glänzender Verlauf durch die Bemühungen des amerikanischen Verbandes für Materialprüfung und durch die Unterstützung der amerikanischen Großindustrie gesichert. Es werden solche Anordnungen getroffen sein, daß die Mitglieder auch den Verhandlungen des gleichzeitig dort stattfindenden Kongresses für angewandte Chemie werden beiwohnen können. In den nächsten Tagen wird bereits unter Angabe der ungefähren Kosten für die Seereise und für einen 14-tägigen Aufenthalt eine Umfrage unter den Mitgliedern des Verbandes bezüglich der allenfalls möglichen Teilnahme erfolgen, um dem Organisationskomitee einigermaßen einen Anhaltspunkt über die Beteiligung seitens Europas geben zu können.

Personalnotizen.

Professor Dr. F. W. Hinrichsen, Dozent an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg und Mitarbeiter des Kgl. Materialprüfungsamtes in Groß-Lichterfelde erhielt aus den Zinsen der „Jagor-Stiftung“ für 1911 den Betrag von Mk. 1000 — zur Durchführung von Versuchen über die Vulkanisation des Kautschuks.

Ferner erhielt Professor Hinrichsen von dem Holländischen Kolonial-Museum in Haarlem bei einem Preisausschreiben über Kautschuk für seine Arbeit „Physikalisch-chemische Kautschukstudien“ die goldene Medaille (1. Preis). Die silberne Medaille (2. Preis) wurde Dipl.-Ing. K. Memmler und A. Schob für eine gemeinsame Arbeit über „mechanische Kautschukprüfung“ zuerkannt.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. R. Fuchs (Berlin), Dozent Dipl.-Ing. Baumeister M. Gerstmayer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Ensanet), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. August 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seiten stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M 18.—, Ausland M 20.— Einz. Hefte 0,80 M. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zuschriften für die Schriftleitung an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 15

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Bernsteinersatzmittel und ihre Erkennung.

(Mitteilung aus dem Königl. Materialprüfungsamt.)

Von Dr. J. Marcusson und Dr. G. Winterfeld.

Von allen Pflanzenharzen ist am meisten geschätzt der hauptsächlich an der ostpreußischen Küste geförderte Bernstein, der seiner Härte und Farbenschönheit wegen eine große Rolle bei der Herstellung von Schmuck- und Gebrauchsgegenständen aller Art spielt. Bernstein ist ein fossiles Harz, das von Pinus succinifera Conw., einem unserer Rottanne ähnlichen Baume stammt. Hauptbestandteil ist Bernsteinsäure-Sukzinoresinolester, daneben findet sich freie Sukzinoabietinolsäure und ein Borneolester dieser Säure[1]). Das spezifische Gewicht beträgt 1,05—1,096, die Härte zwei bis nahezu drei, der Schmelzpunkt liegt bei 250—300°.

Bei dem verhältnismäßig hohen Preise des Bernsteins ist es erklärlich, daß vielfach billigere Ersatzmittel in den Handel gebracht werden. Als solche kommen in Betracht Zelluloid, gefärbtes Glas, Kolophonium und Kopal. Die drei ersteren sind unschwer zu erkennen; Zelluloid läßt sich durch seine starke Löslichkeit in Eisessig, seinen hohen Stickstoffgehalt und seine leichte Brennbarkeit ohne weiteres nachweisen. Glas verrät sich durch seine Glühbeständigkeit, Kolophonium, das wohl nur als Zusatzstoff in Betracht kommt, kann durch erschöpfendes Auskochen des Materials mit 70%igem Alkohol sogar annähernd quantitativ bestimmt werden. Der Extrakt hat bei Vorliegen von Kolophonium klebrige Beschaffenheit und zeigt scharf die Morawskische Reaktion (Blauviolettfärbung bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure). — Am ähnlichsten von allen aufgeführten Ersatzstoffen ist dem Bernstein der Kopal, insbesondere der sehr harte Zanzibarkopal. Dieser ist ebenso wie Bernstein ein fossiles Harz, stammt aber nicht wie jener von Tannenarten, sondern von Laubhölzern, den Kopalbäumen, welche zur Familie der Leguminosen gehören. Im Gegensatz zum Bernstein bildet Kopal bei der Destillation keine Bernsteinsäure; dieses Verhalten kann daher zur Unterscheidung der beiden Harze herangezogen werden. Die Prüfung ist aber umständlich und wird auch dadurch erschwert, daß selbst echter Bernstein schwankende und nur geringe Mengen, nämlich 3—8%, Bernsteinsäure ergibt. Erhebliche Unterschiede finden sich dagegen in der Löslichkeit der beiden Harze in Cajeputöl. Zanzibarkopal ist zum größten Teil löslich, Bernstein zum größten Teil (bis auf etwa 14%) unlöslich.

Die Cajeputölprobe läßt sich nach Untersuchungen der Verfasser wesentlich dadurch verschärfen, daß man die Cajeputöllösung mit Benzin versetzt. War in der Probe Zanzibarkopal enthalten, so tritt deutliche Fällung ein, bei Vorliegen reinen Bernsteins entsteht nur eine leichte Trübung. Zur Ausführung des Versuchs werden 2 g der feingepulverten Probe mit 25 ccm Cajeputöl 10 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wird durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Schwerbenzin versetzt.

In der angegebenen Weise haben sich noch 10% Zanzibarkopal im Gemisch mit Bernstein scharf nachweisen lassen. Analog dem Zanzibarkopal verhalten sich Kauri-, Manila-, Kongo-, Leone- und Brasilkopal sowie der sogenannte St. Domingobernstein, welcher in Wirklichkeit ein echter Kopal ist.

In neuerer Zeit hat ein Ersatzmittel für den natürlich vorkommenden Bernstein große Bedeutung erlangt, das seiner chemischen Zusammensetzung nach nicht als Verfälschung angesprochen werden kann, der Preßbernstein. Dieser wird durch Zusammenpressen kleinerer, an sich minderwertiger und schwer zu verarbeitender Bernsteinstückchen unter hohem hydraulischen Druck (bis zu 3000 Atmosphären) und gleichzeitiger Erwärmung gewonnen. Es kommen sowohl durchsichtige wie auch getrübte Stücke in den Handel; erstere unterscheidet man nach O. Helm von natürlichem Bernstein folgendermaßen: Hält man ein (poliertes) Stück gegen das Licht, so erscheint es nicht gleichmäßig, vielmehr ist das ganze Innere mit wellenförmigen Schlieren durchsetzt, was besonders gut beim Drehen des Stückes zu beobachten ist; die Schlieren entsprechen den Begrenzungsflächen der einzelnen Teilchen, welche den Preßbernstein zusammensetzen. Charakteristisch ist auch das Verhalten gegen das polarisierte Licht: natürlicher polierter Ostseebernstein zeigt, zwischen gekreuzte Nicols gelegt, schwach hervortretende, sehr selten leb-

---

[1]) Vergl. Dieterich, Analyse der Harze 1900, S. 93.

haften Interferenzfarben. Wird der Polarisator um 90° gedreht, so geht die betreffende Farbe in die komplementären über; wird um 180° gedreht, so tritt wieder die ursprüngliche Farbe hervor; bei einer vollen Umdrehung wechseln die Farben zweimal. Gewöhnlich werden die Farben Rot, Grün und Orange bis Blau beobachtet. Ein aus kleinen Stückchen zusammengepreßter Bernstein zeigt stets lebhafte Interferenzfarben nebeneinander und oft durcheinander gemischt, welche je nach der Größe der Stückchen, aus denen er zusammengesetzt ist, beim Wechseln des Gesichtsfeldes ebenfalls wechseln. Oft sind alle Farben im Gesichtsfelde vertreten und ändern sich bei einer Umdrehung des Polarisators um 90° in die komplementären Farben um.

Bei dem nicht völlig durchsichtigen Bernstein läßt sich dieses Unterscheidungszeichen weniger leicht anwenden. Hier hat Klebs ein anderes charakteristisches Merkmal angegeben: alle trüben und undurchsichtigen Bernsteinsorten sind nämlich, wie Helm im Jahre 1877 zuerst beobachtete, durch das Mikroskop betrachtet im Innern mit mehr oder minder feinen runden, ovalen oder länglichen Hohlräumen erfüllt. Die Größe, Lage und Dichtigkeit dieser Hohlräume ist eine sehr verschiedene, und hierauf beruhen die verschiedenen, im Handel vorkommenden Varietäten des trüben Bernsteins. Durch den beim Zusammenpressen des Bernsteins angewandten gewaltigen Druck, welcher sich bis zu 3000 Atmosphären steigert, werden diese Hohlräume zusammengepreßt und erscheinen unter dem Mikroskop bandartig gedrängt, oft dendritisch geteilt. Ferner gibt Klebs an, daß man den flomigen gepreßten Bernstein daran erkennt, daß er ein mehr wolkiges Klar zeigt, bei welchem die Trübungen in parallelen Streifen übereinander, etwa wie bei den Cirrus- oder Federwolken, angeordnet sind. An den Übergangsstellen vom Trüben zum Klaren bemerkt man bei durchfallendem Lichte die gelbrote und bei auffallendem Lichte und dunklem Untergrunde die bläuliche Farbe hervorgerufen durch äußerst feine Hohlräume, viel lebhafter und regelmäßiger, als bei echtem Bernstein.

Als Ersatz für Preßbernstein kommt nun wiederum ein Material in Betracht, das seiner Eigenart wegen besonderes Interesse erheischt: der gehärtete Kopal. Das Härten der Harze erfolgt in der Regel durch Erhitzen mit Ätzkalk, Magnesia, Zinkoxyd usw. Dabei bilden sich harzsaure Salze, welche eine härtere Beschaffenheit des Materials und höheren Schmelzpunkt bedingen. Weitere Härtungsverfahren gründen sich auf Überführen der in den Harzen enthaltenen freien Säuren in Harzester oder endlich auf Oxydation der Harze durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff bei höheren Wärmegraden[1]. Alle diese Verfahren finden aber fast ausschließlich Anwendung in der Lackindustrie. Zur Herstellung von Schmuckgegenständen als Ersatz für ungeschmolzenen Bernstein dürfte wohl keines der angegebenen Verfahren wesentlich in Betracht kommen, weil die Reaktionsprodukte sich nach Farbe, Löslichkeit und Verarbeitungsfähigkeit von natürlichem Bernstein sowie von Preßbernstein erheblich unterscheiden.

Dagegen gelang es nach einem Franz Spiller in Wien erteilten Deutschen Reichspatent (Nr. 207744), aus Kopal eine bernsteinähnliche Masse herzustellen, welche in ihrem Verhalten dem ungeschmolzenen Bernstein nahe kommt und bereits zur Herstellung von Schmucksachen Verwendung findet. Das Spillersche Verfahren beruht auf der Annahme, daß die geringere Härte der Kopale gegenüber Bernstein auf einen höheren Gehalt der ersteren an öligen Anteilen zurückzuführen ist und daß sich durch Verminderung der Ölgehalte unter geeigneten Bedingungen aus Kopalen ein Erzeugnis von der Härte des Bernsteins gewinnen läßt. Zur Ausführung des Verfahrens wird beispielsweise 1 kg Zanzibarkopal in einem Autoklaven von etwa 1 l Fassungsraum mit 1 l Wasser und 5 g Bernsteinsäure solange erhitzt, bis der Druck 20 Atmosphären beträgt; dieser Druck wird etwa 48 Stunden aufrecht erhalten. Nach dem Erkalten müssen die nun stark wasserhaltigen Stücke noch durch vorsichtiges Erwärmen, zuerst auf 40–50°, dann auf 100° und schließlich auf 130° vom aufgenommenen Wasser befreit werden. An Stelle von Bernsteinsäure sollen auch Benzoesäure und ähnliche Verbindungen Verwendung finden.

In der wissenschaftlichen Fachliteratur sind die künstlichen gehärteten Kopale bisher nicht beschrieben. — Hier sind verschiedenartige, angeblich nach dem Spillerschen Verfahren erhaltene Erzeugnisse untersucht worden, die äußerlich zum Teil den feinsten Bernsteinmarken glichen. Beim Erhitzen mit Cajeputöl verhielten sich sämtliche Proben wie echter Bernstein; sie lösten sich fast gar nicht, das Filtrat gab auf Zusatz von Schwe[illegible] keine Fällung. Die oben zum Nachweis von Kopal in Bernstein angegebene Cajeputölprobe ist daher nur für natürlich vorkommenden, nicht für gehärteten Kopal anwendbar. Bei näherer Prüfung der gehärteten Kopale haben sich freilich gegenüber Bernstein auch beträchtliche Verschiedenheiten ergeben. Besonders charakteristisch ist für natürlichen Bernstein bekanntlich die hohe Esterzahl, welche nach Literaturangaben und Bestimmungen des Verf.[1] 71–112 beträgt, während die Säurezahl von 15–35 schwankt. Ganz ähnliches Verhalten wie natürlicher Bernstein zeigt nach hier vorgenommenen Untersuchungen der Preßbernstein. Dagegen ergaben die beiden eingehend untersuchten gehärteten Kopale nur sehr niedrige Esterzahlen, in einem Falle 2,5, im anderen 8,2, während die Säurezahlen 56,2 und 71,4 betrugen. Hiernach lassen sich also gehärtete Kopale auf Grund ihrer niedrigen Esterzahl unschwer von Bernstein unterscheiden.

Zur Ermittlung der Esterzahl ist es bekanntlich erforderlich, zunächst die Säurezahl zu bestimmen, für deren Ausführung verschiedene Verfahren bestehen. Bewährt hat sich das von J. Marcusson und G. Winterfeld 1909 ausgearbeitete direkte Titrationsverfahren[2], bei welchem das Harz mit Benzol-Alkohol erwärmt und nach dem Erkalten, ohne vorherige Filtration, unmittelbar mit $^{1}/_{2}$ N-Lauge titriert wird. Das von K. Dieterich herrührende indirekte Titrationsverfahren ist bei Gegenwart esterhaltiger Harze nicht am Platze.

Einfacher noch als durch Bestimmung der Esterzahl läßt sich gehärteter Kopal von Bernstein durch Ermittelung des Schwefelgehalts unterscheiden. Sämtliche hier geprüften gehärteten Kopale erwiesen sich als nahezu schwefelfrei (quantitative Bestimmung ergab bei 3 Proben die Werte 0,06%, 0,04%, 0%). Bernstein enthält dagegen beträchtliche Mengen Schwefel, nach Literaturangaben 0,34–0,42%. Erhitzt man ein Stückchen Bernstein im Glasröhrchen, so bildet sich Schwefelwasserstoff, welcher befeuchtetes Bleipapier schwarz färbt. Bei gleichartiger Behandlung von gehärtetem Kopal bleibt das Bleipapier ungefärbt.

Die hier verwendeten gehärteten Kopale sind in dankenswerter Weise teils von den Königlichen Bernsteinwerken in Königsberg, teils von der Firma Westphal in Schierstein a. Rh. zur Verfügung gestellt worden.

Vorstehende Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf ungeschmolzenen Bernstein, wie er zur Herstellung von Schmucksachen und Gebrauchsgegenständen Verwendung findet, sowie dessen Ersatz-

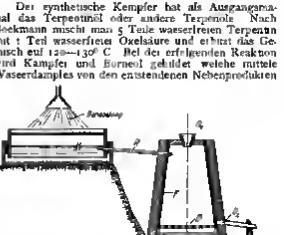
---

[1] Vergl. Bottler, Chem. Revue 1910 Nr. 12, 1911 Nr. 1 u. 2.

[1] Siehe Holde, Mineralöle und Fette 1909 S. 427. — Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Oele und Fette 1911 S. 123.

[2] Chem. Revue 1909 S. 106.

Digitized by Google



mittel, aber nicht auf geschmolzenen Bernstein, der ausschließlich in der Lackfabrikation eine Rolle spielt. Beim Schmelzen des Bernsteins und längerem Erhitzen treten tiefgreifende Zersetzungen ein, es destilliert ein helles Oel über, das Bernsteinöl, der Rückstand, Bernstein-Kolophonium genannt, hat gänzlich andere Eigenschaften als der ursprüngliche Bernstein, vor allem sind die Löslichkeitsverhältnisse vollkommen verändert. Bernstein-Kolophonium löst sich in Cajeputöl, Terpentinöl und vielen anderen Lösungsmitteln leicht auf, welche natürlichen Bernstein (und Preßbernstein) nur wenig angreifen.

Ueber die Fabrikation von Zelluloid.

Von G. D

(Fortsetzung)

Die untenstehende Skizze (aus einem Reisewerke von A. v. Korete) zeigt die Anlage eines Kampferofens. Eine Eisenpfanne P im Durchmesser von 60—70 cm ruht auf dem Feuerherde A und ist mit einem durchlöcherten Deckel D bedeckt. Auf dem Deckel befindet sich das Faß F, welches mit einer dicken Lehmschicht umkleidet wird und oben abgedeckt ist. Die vorher erwähnten Späne werden in das Faß gebracht und durch die Oeffnung O_1 mit Wasser angefeuchtet, welches sich unten in der Pfanne sammelt. Dann wird dieses Wasser langsam erhitzt, wobei der aufsteigende Dampf die Späne durchstreicht, den Kampfer und das Kampferöl mit sich führt und durch das Rohr R in den Kondensatorkasten K gelangt. Der Turnus dauert 24 Stunden, wobei noch 12 Stunden die erste Beschickung aus der Oeffnung O_2 entfernt wird. Nach 24stündiger Betriebsdauer wird der Apparat gereinigt. Der erhaltene auf der Wasseroberfläche im Kondensator K schwimmende Rohkampfer wird durch Abpressen vom Kampferöl befreit und gelangt dann in den Handel. Diese primitive und verlustreiche Art der Gewinnung ist in neuerer Zeit durch Anlage moderner Fabriken seitens der japanischen Regierung beseitigt worden. Eine große Fabrik ist auf Formosa errichtet worden, die täglich mehrere Tausend kg bereits gereinigten Kampfer liefert.

Jedoch kommt auch noch Rohkampfer in den Handel, der in europäischen Fabriken durch Sublimation gereinigt wird. Diesen sublimierten Kampfer erhält man meistens in Gestalt von hohlliegenden Kuchen oder Broten, welche 2—6 kg wiegen. In Amerika wird der sublimierte Kampfer unter hohem Drucke zu Scheiben gepreßt, damit er durch die dabei erreichte höhere Dichtigkeit relativ weniger verdunstet.

Der ebenfalls bei der Zelluloidfabrikation verwendete Borneokampfer wird auf Borneo, Sumatra und Java von einem dort heimischen Baume, Dryobalanops camphora, gewonnen, wo er sich in den Höhlungen der alten Stämme ansammelt. Die Ausbeute und die Ausfuhr sind ziemlich gering, so daß von ihm nur kleine Mengen in den Handel gelangen und dem Japankampfer kaum Konkurrenz machen.

Was die **Eigenschaften des Kampfers** anbetrifft, so wäre davon folgendes zu erwähnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 175° C. Sublimation findet jedoch bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt. Er kristallisiert in hexagonalen doppeltbrechenden Kristallen. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 15° C 0,995, bei 6° C 0,998. Im Wasser ist er praktisch genommen unlöslich, was für die Zelluloidfabrikation bei der Abfallzerkleinerung von Wichtigkeit ist. Dagegen löst er sich in Alkohol und Essigsäure. Eine der wichtigsten Eigenschaften des Kampfers für die Zelluloid- und auch für die Sprengstoffabrikation ist diejenige, daß er der Nitrozellulose einen großen Teil ihrer Entzündlichkeit und Explosibilität zu nehmen imstande ist.

Bereits geringe Zusätze von Kampfer wirken geradezu überraschend, zur Lösung der Nitrozellulose sind allerdings größere Quantitäten, etwa 25—30 Proz. der Gewichtsmenge der Nitrozellulose notwendig.

Der **künstliche Kampfer** oder **synthetische Kampfer** ist zu Zeiten einer Preissteigerung des natürlichen Kampfers eine der besten und am meisten verwendeten Ersatzmittel. Seiner Verwendung für die Fabrikation von Zelluloid steht eigentlich nichts entgegen, da er beinahe dieselbe Lösungskraft und auch die sonstigen Eigenschaften des Naturkampfers besitzt. Die Fabriken verwenden ihn jedoch meistens als Zusatz zu demselben in einem mehr oder weniger hohen Prozentsatz. Gewöhnlich werden beide zu gleichen Teilen gemischt. Der künstliche Kampfer fällt in der Farbe etwas gelblicher aus als der reinweiße, gut gereinigte Naturkampfer und teilt seine Farbe natürlich auch in entsprechendem Maße dem Zelluloid mit. Auch scheint dieses gegen höhere Temperaturen etwas empfindlicher zu sein, insbesonders findet bei Ueberhitzung leichter ein Farbumschlag statt, was vielleicht auf eine nicht vollständige Reinigung bezw. Spuren einer leichten Säureentwicklung zurückzuführen ist.

Der synthetische Kampfer hat als Ausgangsmaterial das Terpentinöl oder andere Terpenöle. Nach Beckmann mischt man 5 Teile wasserfreien Terpentin mit 1 Teil wasserfreier Oxalsäure und erhitzt das Gemisch auf 120—130° C. Bei der erfolgenden Reaktion wird Kampfer und Borneol gebildet, welche mittels Wasserdampfes von den entstehenden Nebenprodukten getrennt werden. Durch Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird das Borneol oxydiert und in Kampfer übergeführt. Die **Portchester Chemical Co.** läßt auf ätherfreies Terpentinöl Oxalsäure einwirken, das Gemisch wird mit Kalk behandelt und der Kampfer sowie das Borneol abdestilliert.

Berieselung

Fig. 1. Kampfer-Ofen.

Von den Bezugsquellen für synthetischen Kampfer ist in Deutschland hauptsächlich die chemische Fabrik von **Schering**, Berlin, zu nennen, die der Hauptlieferant für die Zelluloidindustrie ist.

Ersatzmittel für den Kampfer überhaupt sind in großer Zahl patentiert. Der Zelluloidfachmann ist jedoch bis jetzt genötigt gewesen, sämtliche mit mißtrauischen Augen zu betrachten. Ihr Geruch ist meistens nicht angenehmer als der Kampfergeruch, die Lösungskraft dagegen geringer, so daß das damit hergestellte Zelluloid etwas getrübt ausfällt. Weiterhin wirken die meisten dieser Ersatzmittel nachteilig auf die verwendeten Anilinfarben ein, auch ist eine gewisse Empfindlichkeit gegen Höhe und Dauer von Temperatureinwirkungen zu bemerken. Bei der Fertigware ist eine oft geringere Verarbeitungsfähigkeit und geringere Festigkeit zu konstatieren, die zu verarbeitenden Stücke und auch die bereits fertiggestellten springen bei niederer Temperatur besonders leicht. Von diesen Ersatzmitteln seien genannt: Naphthalin, Gelbharz, Gelböl, Sacharoseazetat, Zelluloseazetat, Laktose, Weinsäure, Glykosedibutyrat, die Nebenprodukte der Petroleum- und Mineralöldestillation, Phtalsäure und Ester derselben oder ihr Anhydrid, aliphatische Alkohole usw.

In Deutschland viel gebraucht wird ein im Handel unter dem Namen **Manol** bekanntes, von der chemischen Fabrik von **Weiner ter Mer** in Düsseldorf hergestelltes Produkt, das wohl das bis jetzt beste Ersatzmittel für Kampfer ist. Es wird der Nitrozellulose gewöhnlich unter Beimischung von 25% Naturkampfer beigegeben, so daß auf 100 kg Nitrozellulose in spiritfeuchtem Zustande 4 kg Naturkampfer und 16 kg Manol genommen werden.

Die Nitrozellulose

dient, wie bereits am Anfange erwähnt, als Ausgangsstoff für die Fabrikation des Zelluloids, die großtechnische Herstellung derselben bietet nicht geringe Schwierigkeiten, die die einzelnen Fabriken trotz langjähriger Erfahrungen noch nicht sicher überwunden haben. Die Anforderungen, welche der Zelluloidfabrikant an den Grundstoff stellen muß, sind recht erhebliche, zuerst muß er verlangen, daß das zu verwendende Nitrat absolut oder zum mindesten beinahe säurefrei ist, dann soll es nach erfolgter Lösung möglichst wenig Eigenfärbung zeigen und in einer Plattendicke bis zu 8 mm glashell ausfallen. Weiterhin muß er sich vollständig lösen lassen, es darf beim Nitrieren keine Oxydation der Zellulose stattfinden.

Die Nitrierchemiker stehen somit vor keiner leichten Aufgabe, sie sind in hohem Maße von dem Lieferanten der Zellulose abhängig, ist das gelieferte Material etwa unrein, so wird das Nitrat dadurch unbrauchbar. Die vollkommene Entfernung der mit den Pflanzenzellen verbundenen Farb- und Eiweißstoffe, der inkrustierenden und mineralischen Bestandteile ist aber eine recht kostspielige Sache, der Zellstoffabrikant ist daher genötigt, sich mit einem gewissen Grade der Reinheit seines Produktes zu begnügen. Wo hierbei die Grenze zu ziehen ist, hängt im wesentlichen von dem Preise ab, welchen er für dieselbe erzielen kann. Immerhin garantiert ihm die Verwendung von Baumwolle, von Flachs- und Hanffaser von vornherein eine gewisse Reinheit der Zellulose.

Nadelholzzellulose, welche hauptsächlich in den größeren Fabriken des Ostens hergestellt wird, kommt in veredeltem Zustand für die Fabrikation von Zelluloid bis jetzt nur versuchsweise zur Verwendung, die davon erzielten Resultate sind nicht entmutigend, und es ist zu erwarten, daß die Zellstoffabriken ihre Arbeitsmethoden und Verfahren für diesen Zweck so verbessern, daß die Nadelholzzellulose mit der bis jetzt beinahe ausschließlich verwendeten Baumwoll- und Hadernzellulose konkurrieren kann. Enthält die nitrierte Zellulose noch ungelöste, oxydierte oder mineralische Bestandteile, so machen sich dieselben im Zelluloid in gröberer Form als schwarze Punkte, in feiner verteiltem Zustande als staubige, bronzeschillernde Trübung bemerkbar, die in beiden Fällen die erzeugte Ware entwerten, wenn nicht unverkäuflich machen. Sind noch mehr oder minder große Spuren von Säure in dem zu verarbeitenden Nitrat enthalten, so kann entweder bereits bei der Verarbeitung oder nach derselben eine Veränderung der gelösten Nitrozellulose, des Zelluloids eintreten. Gewöhnlich erleidet dann das gefärbte Zelluloid einen Farbenumschlag, der bereits beim Fabrikationsvorgang, später aber sicher im Trockenraum eintreten wird. Dünne und auch dickere säurehaltige, gefärbte und ungefärbte Platten lassen sich in der Blankpresse nur schlecht oder gar nicht polieren. Sie erhalten dabei eine von den Zelluloidfabrikanten gefürchtete charakteristische Oberflächentrübung, die in 99 von 100 Fällen ein Zeichen für säurehaltiges Material ist. Vor der ungeeigneten Verwendung von säurehaltigem Material kann sich der Betriebsleiter durch Anfertigung von kleinen Probeblöcken schützen, eine feststehende und sichere Methode für die Prüfung auf Säure existiert noch nicht. Die geringen Spuren, welche in der betreffenden Nitrozellulose enthalten sind, können chemisch nicht sicher nachgewiesen werden. Eine größere, wenn auch nicht vollkommene Sicherheit gegen die Benutzung von zu stark säurehaltigem Material bieten die Trockenproben. Die Nitrozellulose wird unter kleinen Deckgläschen in einen Trockenschrank gebracht und während einer gewissen Zeitdauer einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Sie darf dabei keinen Farbenumschlag noch Spuren von Zersetzung zeigen.

Die Aufgabe des Nitrierchemikers besteht also erstens in der sorgfältigen Kontrolle des zu verarbeitenden Zellstoffes, zweitens eine säurefreie, möglichst farblose Nitrozellulose, welche keine oxydierten Bestandteile enthält, zu liefern und drittens und hauptsächlich unter der zweiten Bedingung noch rationell zu arbeiten, d. h. die Nitriersäure bis zu den äußersten Grenzen auszunutzen, da von dieser Ausnutzung in hohem Maße der Gewinnfaktor der Fabrik abhängt.

Die Fabrikation der Nitrozellulose zum Zwecke der Herstellung von Zelluloid kann an dieser Stelle nur kurz gestreift werden. Die Nitrierung an und für sich besteht darin, daß eine Spaltung der Salpetersäure eintritt, wobei ein Teil derselben sich mit dem betreffenden Körper verbindet und ihn nitriert, während der andere Teil sich mit dem Wasserstoff, der sich aus dem nitrierten Körper entwickelt, zu Wasser verbindet. Dieses Wasser wird von der Schwefelsäure, die ebenfalls in der Nitriersäure enthalten ist, chemisch gebunden. Der chemische Vorgang beim Nitrieren von Zellulose ist also schematisch der, daß an Stelle des in der Zellulose enthaltenen Wasserstoffes Untersalpetersäure aus der Salpetersäure tritt:

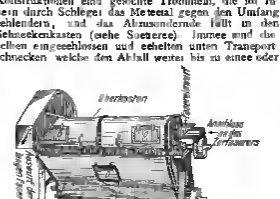
$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_{10}O_5 & + & HNO_3 & = & C_6H_9(NO_2)O_5 & + & H_2O \\ \text{Zellulose} & + & \text{Salpetersäure} & = & \text{Mononitrozellulose} & + & \text{Wasser} \\ C_6H_{10}O_5 & + & 2HNO_3 & = & C_6H_8(2NO_2)O_5 & + & 2H_2O \\ C & + & S. & = & \text{Dinitrozellulose} & + & \text{Wasser} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_{10}O_5 & + & 6HNO_3 & = & C_6H_4(6NO_2)O_5 & + & 6H_2O \\ C & + & S & = & \text{Hexanitrozellulose} & + & W \end{array}$$

Es ist ersichtlich, daß es je nach der Säurekonzentration verschiedene Stufen der Nitrierung gibt, die eine mit der Konzentration steigende Explosionswirkung haben. Doch spielen hierbei Temperatur und Einwirkungsdauer ebenfalls eine Rolle.

Wenn sich auch vorwiegend, je nach der Art der Nitrierung, eine der Nitrozellulosen bildet, so enthält dieselbe doch noch daneben eine oder mehrere der

Digitized by Google



andern Arten. Die Hexanitrozellulose, das am höchsten nitrierte Produkt, welches der Allgemeinheit unter dem Namen und in der Eigenschaft als Schießbaumwolle bekannt ist, kann dabei noch am reinsten dargestellt werden. Die andern Nitrozellulosen, die Penta-, Tetra-, Tri-, Dinitrozellulosen oder Kollodiumwollen treten dagegen mehr oder minder vereint auf.

Von den Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulosen speziell für die Zelluloidfabrikation seien hier einige kurz erwähnt.

Tribouillet und **Besancèle**, Paris, mahlen die bei 100—110° getrocknete Zellulose und nitrieren dieselben in flachen, glasierten Gefäßen, deren Boden gekühlt wird. Die Nitrierung geschieht in zwei Etappen. Zuerst wird die Zellulose mit einem bereits gebrauchten Säuregemisch behandelt und dann in einer Presse, deren Boden und Wandungen fein perforiert sind, abgepreßt. Die erhaltenen Kuchen kommen wiederum in einen Mischungsbehälter, um hier mit einem frischen Säuregemisch, bestehend aus 3 Teilen Schwefelsäure von 1,834 spez. Gewicht und 2 Teilen Salpetersäure, in welcher noch salpetrige Säure gelöst ist, behandelt zu werden. Diese Säure wird dann wieder abgepreßt und die entstandene Nitrozellulose in fließendem Wasser gewaschen. Die wasserfeuchte Nitrozellulose wird hierauf getrocknet und durch ein Verdrängungsverfahren in spiritusfeuchte Nitrozellulose verwandelt, wozu in neuerer Zeit in Deutschland auch 96—98prozentiger denaturierter Spiritus der Billigkeit halber verwendet wird.

Hyatt in Newark verwendet zur Herstellung seiner Nitrozellulose möglichst dünnes Seidenpapier, welches auf einer besonderen Maschine in kleine Stücke zerrissen wird. Die Papiermasse kommt dann in den mit der Mischsäure gefüllten Behälter und wird mit derselben durch ein Rührwerk in innigen Kontakt gebracht. Nach beendigter Nitrierung wird die überschüssige Säure abzentrifugiert.

Die **Zelluloidfabrik zu Stains** in Paris nitriert dagegen die Zellulose in größeren Bogen, weil ihr Verfahren längere Zeit gebrauchen soll.

Eine ununterbrochene Fabrikation der Nitrozellulose bezw. Kollodiumwolle soll das Verfahren von **Mowbray** gestatten. Das endlose Zellulosepapier wird direkt durch ein Säurebad geführt, dann tritt das Nitrat durch Abpreßwalzen in einen Behälter mit der Auswaschflüssigkeit. Nach vollzogener Waschung wird es mittels geheizter Walzen vorgetrocknet und darauf durch Hindurchziehen durch einen Trockenapparat nachgetrocknet.

Falls die Instandhaltung der für diesen Prozeß notwendigen Apparatur gelingen sollte, wäre das Verfahren sehr geeignet, die vorher genannten zu verdrängen, weil man dabei die notwendige Arbeiterzahl auf ein Minimum beschränken könnte. Da jedoch die meisten Fabriken ihre Nitrozellulose nach dem von ihnen mehr oder weniger modifizierten Verfahren von **Tribouillet** und **Besancèle** herstellen, ist anzunehmen, daß die Instandhaltung der vorher genannten Apparatur unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, da sämtliche Metallteile von den entweichenden Dämpfen der Mischsäure bald zerstört sein dürften. Aus demselben Grunde haben sich auch die Nitrierzentrifugen nicht allgemein in die Praxis eingeführt, trotzdem sie eine sehr gute Ausnützung der Nitriersäure und ein sparsames Arbeiten ermöglichen würden. (Fortsetzung folgt.)

Das Mineralgespinnst Asbest.

Von k. k. Fachschullehrer Josef Spanner

(Fortsetzung.)

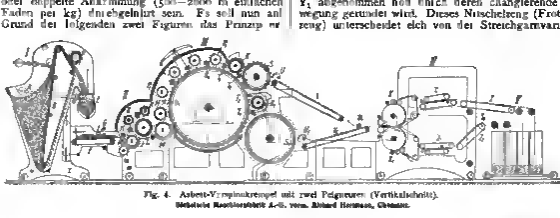
Der **Sortierer** ist bildlich mit der **Figur 3** dargestellt und hat die Aufgabe, die einzelnen Längensorten zu trennen. Die Arbeitsweise der Zerteilung ist der des Zerfaserers ähnlich. Auf der horizontalen Schlagachse sind 40—42 Stück $^1/_2$″ runde Stahlschläger angebracht, die an ihren gezahnten Enden gehärtet sind und durch Stifte die Asbestfasern durchtreiben. Auf zwei gußeisernen Lagerböcken ist die Schlagwelle in Kugellagern leicht drehbar (450 Touren); erstere haben verbindende Schienen, auf welchen der Oberkasten und das halbrunde Sieb befestigt sind. Letzteres ist von den Schrägwänden umgeben und bildet unten den Schneckenkasten. Entsprechend der Siebochweite fallen nun die Fasern nach abwärts, während die längeren infolge des Luftstromes gegen die Austrittsöffnung getrieben werden, und hat man so zwei Sorten. Gibt man zwei verschiedene Siebmaschenweiten, so erhält man drei Sorten; es ist aber anzuempfehlen, bei drei und mehreren Sorten lieber einen zweiten Sortierer anzuschließen, um eine sorgfältigere Ausscheidung zu erhalten, als wie sie dann so verkleinerte Siebflächen bieten können. Es sind drei Oeffnungen für das Nachsehen und Reinigen mit Verschlußtüren. Für die angegebene Produktion des Zerfaserers genügt zur Bewältigung ein Sortierer mit $^1/_1$—$^3/_4$ PS Betriebskraft. Die Aufstellung erfolgt auf Sockeln oder Holzbalken-Unterlagen.

Das vom Oeffner gelieferte Material enthält noch Sand und Staub, ist also unreiner wie vorstehendes, und da auf ersteren nur solches vom Kollergange kommend aufgeschlossen werden kann, so erklärt sich schon daraus der große Vorteil für längere Fasermateriale, wie sie vorzugsweise zum Verspinnen beansprucht werden. Zur Befreiung von Unreinigkeiten wendet man nach dem Oeffnen **Siebmaschinen** an, die Rüttelsiebe darstellen, welche mit ihrer kontinuierlichen Schwingbewegung das Fasergut vorbeischieben und alles übrige durchfallen lassen. Andere Konstruktionen sind gelochte Trommeln, die im Innern durch Schläger das Material gegen den Umfang schleudern, und das Abzusondernde fällt in den Schneckenkasten (siehe Sortierer). Immer sind dieselben eingeschlossen und erhalten unten Transportschnecken, welche den Abfall weiter bis zu einer oder

Oberkasten
Fasereinwurf
Anschluss an den Zerfaserers
Auswurf der längeren Fasern
Schrägwand
Austritt kurze Fasern
Lagerbock
Schneckenkasten

Fig. 3. Der Sortierer

Google



mehreren Austrittsöffnungen bringen. Bei diesen sind Abfallkästen, Siebe oder ein erweiterter Raum zur Aufnahme vorgesehen.

Die Einrichtung für die Wiedergewinnung des Fasermaterials von Faden und Vorgarn geschieht ähnlich wie das Wollen. Das auf den Lattentisch möglichst gleichmäßig aufgelegte Materialgut gelangt zwischen den Einziehzylindern, dem Entree und der Speisewalze zum Tambur. Die Speisewalze hat Sägezahnkratzenbelag, die übrigen sind mit Stahlbandkratzenbelag überzogen. Der Entree erhält eine größere Geschwindigkeit als das Einziehwalzenpaar und wirkt dadurch zerreibend und streichend, was die Ausscheidung fester und harter Teile bedingt. Eine Kammwalze (Peigneur) nimmt die Fasern auf und von dieser nimmt der auf und ab gehende Kamm (Hacker) den Materialflor ab. Kraftbedarf 1 PS.

Nunmehr erübrigt noch die Besprechung der eventuellen Beimengung von Baumwollzusätzen geringerer Menge, was öfters schon im Oeffner geschieht. Um jedoch gleichmäßige, gute Durchmischung zu erhalten, ist vorteilhaft eine vereinfachte Art von Krempeln verwendet, die den Garnettischen Kunstwollreißern gleichen und hier den Namen **Expreßkarde** führen. Das Materialgut wird jedoch meist von der Abnahmestelle durch Saugventilatoren längs eines Kanales abgesaugt.

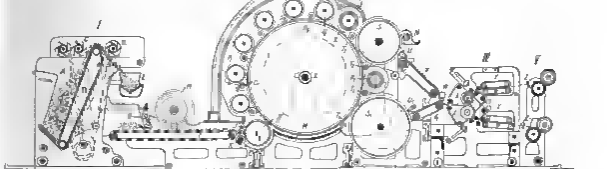
Alle diese Maschinen, die Staub entwickeln, müssen laut Vorschrift mit Entstaubungsanlagen vervollständigt werden, deren Absaugsorgane in der sogen. Staubkammer wirken.

Die Verarbeitung für andere Betriebszweige wie zu Asbestplatten, Asbestpapier, Asbestisolierkompositionen, Asbestschnee u. dgl., die in weiteren Verfeinerungen (Mahlen), Sortierungen und Mischungen bestehen, sollen ausgeschaltet sein, da sie für das Gespinst Asbest nicht in Betracht kommen, jedoch wegen Verwendung der Abfallprodukte als bemerkenswert erwähnt erscheinen.

b) **Das Vorspinnen**, benötigt als Maschinen: Walzenkrempel mit automatischer Speisevorrichtung, Vorreißapparat und Riemchenflorteiler. Die einheimischen deutschen Fabrikate haben sich besonders bewährt und sind zufolge ihrer 2—3fachen größeren Arbeitsfähigkeit den englischen Erzeugnissen vorzuziehen. Allerdings kommen sie teurer, aber für feineres Garn sind sie unbedingt besser, da ihr Vorgarn gleichmäßiger erzeugt werden kann, und haben auch größere, entsprechendere Bauart und Breite (1,25 bis 1,50 m). Nach der Garnfeinheitsnummer unterscheiden sich im groben die Größenarten durch die kalibrierten Teilungszylinder. Ebenso kann einfache Florabkämmung (1000—8000 m einfachen Faden per kg) oder doppelte Abkämmung (500—2000 m einfachen Faden per kg) durchgeführt sein. Es soll nun auf Grund der folgenden zwei Figuren das Prinzip erläutert werden. Die erste Figur erklärt eine Ausführung, verbessert nach englischen Asbestmaschinen, die als Vorbild die Baumwollspinnerei hatte, und die nächste Figur eine Spezialkonstruktion mit Anlehnung an die Streichgarnspinnerei. — **Figur 4** hat eine automatische Speisevorrichtung I, den Vorreißapparat II, die Krempelanordnung III, den Riemchenflorteiler IV und die Spinnkannen V für die Vorgarnladen. — Die automatische Speisevorrichtung besteht aus dem Einlaufbehälter A, in welchem das endlose Lattentuch B mit Hakenüberzug das Material erfaßt und mitzieht; ein Streifer C nimmt das Zuviel ab. Unter Abnahme durch die Spitzenwalze D gelangt das Material in den Wagebehälter E. Ist das eingestellte Gewicht erreicht, so bleibt das Fördertuch stehen und E kippt automatisch gegen das Krempellattentuch F um und wird das Material zum Vorreißer transportiert, wobei der stellbare Streifer G für die gleichmäßige Zuführung sorgt. Der Vorreißapparat hat den Entree H, ferner die Reißwalze J sowie zwei Walzenpaare K auf dem Vorreißtambur rotierend und weiter die Abnehmerwalze M, alle mit Sägezahnbelag kräftig arbeitend. Der Bezug der folgenden Krempelwalzen ist Stahldraht-Bandbelag. Nach dieser intensiven Verteilung folgt die schonendere Parallelisierung längs der großen Trommel Q mit vier Arbeiter- und Wenderwalzenpaaren (P = Arbeiter, O = Wender), wovon jede Walzenpartie erst nach Gleichrichtung das Material abgibt. Der Volant R lockert das Fasergut und der Peigneur S nimmt es ab. Ist nur ein solches Paar vorhanden, so hat man Einflorkrempel, gegenüber den Doppelflorkrempeln, wo noch ein zweiter Volant R_1 aus dem unteren Belage das Material an die Oberfläche des Tamburs hebt, welches dann der zweite Peigneur S_1 aufnimmt; letztere Anordnung hat den Vorzug größerer Produktion. Fangwalzen und Putzwalzen (T_1 bis T_4) findet man der Baumwollkrempel gleichartig. Von dem Hacker U und U_1 abgekämmt, geht der Materialflor mit den Lattentüchern V und V_1 unter der Walze W hinweg, welche die beiden Florläufe übereinanderdrückt, zu dem Riemchenflorteiler IV. Die Florteilung erfolgt durch Viel- oder Einriemchenflorteiler. Einriemchenflorteiler sind solche, wo das Riemchen aus einem Stück ist; sie sind nicht besonders haltbar und das Zusammennähen erschwert und muß dabei die Maschine abgestellt werden, was beim Vielriemchenflorteiler nicht absolut erforderlich ist. Der Hauptteil sind die Nutenzylinder X und X_1, bei welchen jeder Nut des einen Zylinders ein Bund des anderen gegenübersteht, und durch diesen Zwischenraum werden die Riemchen kreuzend geführt, teilen den Materialflor, welcher dann von dem Nitschelhosenzeug Y und Y_1 abgenommen und durch deren changierende Bewegung gerundet wird. Dieses Nitschelzeug (Frottierzeug) unterscheidet sich von der Streichgarnvariante

Fig. 4. Asbest-Vorspinnkrempel mit zwei Peigneuren (Vertikalschnitt).
Sächsische Maschinenfabrik A.-G. vorm. Richard Hartmann, Chemnitz.

Digitized by Google



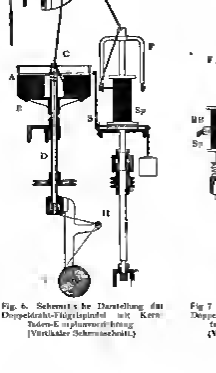
VORGARN-ASBEST-KREMPEL MIT 2 PEIGNEURS
von ERNST GESSNER, AUE i. S.
Fig. 5
I
II
III

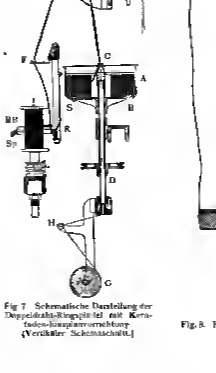
Vertikalschnitt.

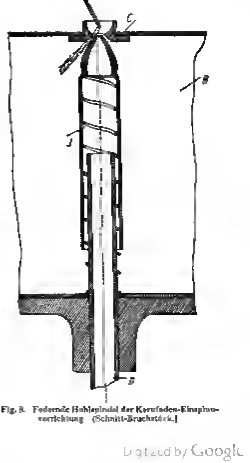
durch die längeren Hosen. Die Riemchen sind durch Leit- und Spannwalzen gehalten. Bei dieser Bauart erfolgt nun die Vorgarnabgabe über Lattentücher Z und Z_1 und Leitwalzenführungen in einzelne Kannen V, die auf einem fahrbaren Wagen zu- und abgeführt werden können. Ebenso ruhen Speiseapparat, Vorreißer und Florteiler mittels Rollen auf Schienen und können weggefahren werden. Dies ist wegen der verschiedenen Putz- und Reparaturarbeiten notwendig, besonders beim Florteilen, wo doch öfters Riemchen reißen.

Die Figur 5 veranschaulicht eine Ausführung nach Ernst Geßner, Aue i. Sa. Die Gruppeneinteilung ist nach der früheren Figur vorgenommen und bedeuten die gleichen Buchstaben ohne Erläuterung das gleiche im Texte der Figur 4. Im Speiseapparat findet man statt des Hackers C eine Flügelwalze mit Putzwalze und ist der Wiegebehälter E unten trichterförmig, er öffnet sich nach der eingestellten Gewichtsmenge automatisch und läßt das Material auf das Krempelzuführtuch F fallen. Manchmal kommt es vor, daß man eine andere Vorkrempel anwendet, um gleichmäßigeres Vorgarn zu erhalten; diese ist dann nach Art der Streichgarn-Pelzkrempel gebaut und der erhaltene Pelzwinkel kann der Vorspinnkrempel direkt vorgelegt werden. In den Gestellwangen des Zuführtisches ist der Winkel H gelagert skizziert. Der Vormischapparat ist gegenüber der „Sächsischen Maschinenfabrik" vereinfacht und besteht nur aus dem Entree J, der Vorreißwalze L (Sägezahnbeleg) und der Putzwalze K. Hingegen besitzt der Krempelsatz 6 Paar Arbeiter- und Wenderwalzen. Diese Ausführung hat sich außerordentlich gut bewährt. Im weiteren sieht man wieder das Zweipeigneursystem und bezeichnet N eine Putzwalze für die Kammwalze S, während M der Abfallrost für den Tambour Q ist. Die Florführung zum Florteiler ist ähnlich wie vorstehend, doch bietet die Aufwicklung V eine Abwechslung. Von dem Würgelzeuge gehen die gerundeten Vorgarnfaden zu dem Fadenführerrechen Z, der eine kleine hin- und hergehende Bewegung erhält und so die Faden längs einem Blech- oder Holzstabe etwas gekreuzt aufwickelt. Die übrige Arbeitsweise und Bedienung ist der Streichgarnspinnerei gleich. Die einzelnen Fadenwickel werden hierauf abgetrennt und der Feinspinnerei zugeführt. — Geßners Vorkrempel eignet sich besonders für feinere gleichmäßige Vorgarnnummern. Aus beiden Konstruktionen ersieht man, daß für die Feinheitsnummern der späteren Garne der Speiseapparat maßgebend ist, da doch die Spinnzylinder bloß die Anzahl der geteilten Faden angeben und nur bei größeren Differenzen verschiedene Entfernungen (Teilung) aufweisen. Es ist also das Unangebrachteste, in dieser Hinsicht sparen zu wollen und Handauflegung zu benützen. Die Zahl der bewegten Riemchen entspricht den Nutenringen und der fertigzustellenden Fadenanzahl und variiert zwischen 20 bis 40 Faden per Walze. Neuerer Zeit liefern die Maschinenfabriken Nitschelhosen mit vertieften, versetzten ovalen Einpressungen, die sich gut bewähren. Noch ein Umstand, der Fachleuten jedoch bekannt sein dürfte, soll erwähnt werden, nämlich daß ungleiches Vorgarn leicht bei wechselnder, niedriger Temperatur entsteht, da an den ungelaufenen Beschlägen die Fasern halten bleiben; man verhindert dies durch gleiche Temperierung von 15—20 Graden. Andere Konstruktionsdetails wie Holzverschalungen, abnehmbare Hauben, Gestellwände usw. sind aus den Schemaskizzen genügend ersichtlich.

n) **Das Feinspinnen.** Früher benützte man Mulemaschinen, also Selfaktoren, wobei das Vorgarn einen geringen Verzug erhielt. Heute stehen nun Waterspinnmaschinen in Verwendung und ist die gebräuchlichste eine nach Art der Flyer umgebaute Flügelspinnmaschine. Auch ihr haftet der Nachteil an, daß man nur gröbere Garne darauf arbeiten kann, doch werden neuerer Zeit auch nach dem System Feinflyer Maschinen gebaut, die auch feinere Garnnummern zulassen. Die Hauptursache liegt in der größeren Fadenbeanspruchung, weshalb die andere Gruppe, das sind Ringspinnmaschinen, vorteilhafter arbeiten und als Feinspinnmaschinen ausgezeichnete Dienste leisten; man heißt sie dann „Ringdrosseln". Sorgfältiges Vorarbeiten und gutes Vorspinnen sind für ein geeignetes Webmaterial unerläßlich. Schlecht geöffnetes und schlecht gekrempeltes Asbestmaterial, besonders aber mit kurzen Fasern, lassen nebst Betriebsunannehmlichkeiten kein gutes Garn erzeugen. Letzteres mag wohl für Schnüre und derartigen Gebrauch genügen, wo mehrere Fäden vereinigt werden, aber als Webmaterial soll man speziell auf mehr Halt und Schönheit sehen. Eine Spinnmaschine für Asbest bietet folgende Änderungen: Statt des Aufsteckrahmens für das Vorgarn findet man die einzelnen Fadenwickel auf Bänken hinter den Spindeln aufgelegt und wird der Anfang aus der Mitte, wie bei Bandladen







knauls herausgenommen und durch die erhöht gelagerten zwei Paar Lieferzylinder gezogen, von dort geht der Faden zu dem Flügel oder dem Reiter der Ringbank. Für den Vorzug braucht man nur das zweite Lieferwalzenpaar rascher laufen zu lassen. Mit den nachfolgenden drei Figuren ist detailliert alles ergänzt. — Die Firma Ernst Geßner, Aue, bringt eine neue Spezialkonstruktion am Markte, die durch ihrer mustergültigen Wirkungsweise das Allerbeste auf diesem Gebiete genannt werden muß. Geßner verwendet einen von beliebigem Material genommenen Mittelfaden (Kernfaden), den er von den Asbestfaden einspinnen läßt, und heißt seine Maschine Doppeldraht-Spinnmaschine. Er hat zwei Hauptkonstruktionen, und zwar Flügelspinnmaschinen für gröbere Garnnummern und Ringspinnmaschinen für feine Garnarten. Nach der Figur 6 erkennt man den Asbestwickel A im Drehtopfe B eingelegt, und geht der Asbestfaden durch den Führungsring C der Kernfadenspindel D zu den Lieferzylindern E, die zufolge ihrer schrägen Lage den Vorteil, weicheres Schußgarn erzeugen zu können, verbinden. Die plötzliche Ein- und Ausrückung dieser Einzugszylinder, welche nicht gezeichnet ist, findet man in einfacher und handlicher Ausführung vor. Von D wird der Faden zu dem Flügel F und der Spule Sp geführt. Die Verdrehung geschieht bis zu den Lieferzylindern und der eigentliche Draht von seiten des Flügels F. Die Spule Sp, welche nachziehend (durch Schnur und Gewicht gebremst) folgt, wickelt den Faden auf.

Figur 7 veranschaulicht die gleiche Durchführung für Ringspindeln. Von den Lieferzylindern E geht der Faden durch den Fadenführer F zum stählernen Traveller (Läufer oder Reiter) R der Ringbank Rb, welche die Spule Sp umfaßt. Bei jeder Spindeldrehung erhält der Faden, da er vom Läufer im Kreise mitgenommen wurde, eine Umdrehung. Der Faden wird zufolge konstanter Nachlieferung dem, wenn auch kleinen Gewichte des Travellers nachgeben und letzterer somit etwas zurückbleiben, was die Aufwicklung ergibt. Hiermit ist die Behauptung zur Genüge bewiesen, daß diese Maschinen infolge geringerer Zugbeanspruchung für feine und weiche Garne besonders geeignet erscheinen. In den beiden Figuren ersieht man den Spindelantrieb durch Schnurwirtel ebenso das Schutzblech S, um Abfälle fernzuhalten. — Ein weiterer Bestandteil ist die eigentliche Kernfaden-Einspinnvorrichtung, von welcher ein Bruchstück in der Figur 8 vergrößert gezeichnet ist. Vom Spulen G im unteren Gestelle wird der Mittelfaden (strichliert) über den Fadenführer H zu der durch einen Wirtel angetriebenen Kernfaden-Hohlspindel D geleitet und geht durch diese und die sie umschließende federnde Hohlspindel J, welche nach oben mit einem gehärteten stählernen Stahlkopf versehen ist. Letzterer wird gegen den Führungsring (Oese) C so gestellt, daß der zwischen Spindel J und Oese C geführte Asbestfaden sich mit dem Kernfaden, vor Austritt aus letzterer, vereinigt. Ein Schlingenbilden ist dadurch unmöglich und hat deshalb diese Neukonstruktion, was schöne gleichmäßige Drehwirkung und Abfallverluste anbelangt, die günstigsten Resultate aufzuweisen.

Zur ergänzenden Uebersicht ist mit der Figur 9 die bildliche Darstellung einer Patent-Doppeldraht-Flügelspinnmaschine und mit der Figur 10 eine solche der Ringspinnmaschine gebracht. Beide Ma-

E
C
F
A
B
S
Sp
D
H

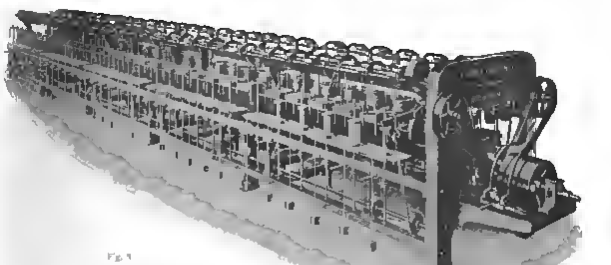
Fig. 6. Schematische Darstellung der Doppeldraht-Flügelspindel mit Kernfaden-Einspinnvorrichtung. (Vertikaler Schemaschnitt.)

R
C
F
A
B
S
RB
Sp
R
H
G

Fig 7. Schematische Darstellung der Doppeldraht-Ringspindel mit Kernfaden-Einspinnvorrichtung. (Vertikaler Schemaschnitt.)

Fig. 8. Federnde Hohlspindel der Kernfaden-Einspinnvorrichtung. (Schnitt-Bruchstück.)

Digitized by Google



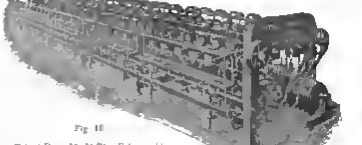


Fig. 9

Patent-Doppeldraht-Flügel-Spinnmaschine mit verbesserter Kurzfaden-Einspinnvorrichtung.

schinen sind beidseitig gebaut und benötigen Holzspulen. Flyers erhalten Papierspulen. Die erste Einspinnung erfolgt auf Flyers oder gewöhnlichen Ringspinnmaschinen in der Weise, daß der Mittelfaden neben dem Vorgarnfaden eingezogen zuläuft. Die Nachteile dieser Durchführung sind augenscheinlich. Man tut gut, bei Neubestellungen selbsttätige Abstellung der Spindeln bei Fadenbruch zu verlangen, und zahlt sich immer der im Verhältnis geringe Preisaufschlag durch die gewonnene Mehrarbeit aus.

d) **Die Nacharbeiten.** Feine (1800—3000 m einfachen Faden per kg) und extrafeine (3500—7000 m einfache Faden per kg) Asbestfaden werden nur rein und chemisch rein geliefert, grobe (700—1000 m einfache Faden per kg) und mittlere (1200—1600 m einfache Faden per kg) Sorten hingegen rein und mit Baumwolle oder Messingseele. —

Zwei Gesichtspunkte als Nacharbeit sind hauptsächlich zu merken und zwar „das Zwirnen" und „das Flechten", welches dem Verpacken sich anschließt. — **Das Zwirnen** wird meist auf Flügelzwirnmaschinen vorgenommen und genügt zur Erklärung die Vorstellung einer Flügelspinnmaschine ohne Streckwerk, also nur mit einem Paar Lieferzylindern. Es werden meist zwei und mehreren Asbestfaden miteinander verzwirnt, um die Festigkeit, Rundung und Gleichförmigkeit zu erhöhen, und richtet sich die Drehungsstärke nach der Feinheit und dem Gebrauchszweck, wie auch dementsprechend gebaute Maschinengrößen in Verwendung stehen. Seltener kommen Ringzwirnmaschinen vor, welche gleichfalls dann nur ein Lieferzylinderpaar besitzen. — Für Halbwoll- und Kunstwollstückfärber, also Waren, die roh gewebt und sodann im ganzen gefärbt werden, hat man neuerdings gezwirnte Asbestleistenfaden verwendet, die durch Zwirnung mit $^{20}/_1$ weiß Amerika Baumwolle genügende Festigkeit besitzen und als Zierleistenfaden bei derartigen Stoffen das lästige Einstippen von weißen Effektfaden vermeiden lassen; Asbest ist bekanntlich für die meisten Farben beinahe unempfindlich.

Das Flechten oder Decken auf Flecht- oder Deckmaschinen kann verschiedenartig erfolgen. Hier soll erwähnt sein, daß der Name Flechten nicht gut angebracht ist, da man darunter geradlinige Verkreuzung versteht, während die folgenden Zeilen beweisen, daß diese Arbeit in Drehen und Zwirnen besteht und richtiger mit dem Begriff „Klöppeln" gedeckt werde. Im weiteren ist jedoch die einmal schon durchwegs eingeführte Bezeichnung beibehalten. — Die einfachste Art sind einzelne gewöhnliche Geflechte mit Mittelfüllung aus lose eingelegtem Material und werden die Asbestfaden äußerlich umhüllend verwendet. Besser sind ganz geflochtene Durchführungen, welche um den gedockten Mittelteil 4—6 und mehr Flechthüllen erhalten. Die größere Haltdauer solcher durchaus geflochtener Schnüre zu Packungen sind schon allein wegen der Betriebsannehmlichkeiten vorzuziehen. Auch eigenartige Asbestmetallpackungen haben sich bewährt, wobei dann feiner Bronzedraht mit Asbestgarn geflochten ist. — Als Kern oder Seele werden für besseren Halt Messing- oder Bleidrahtfaden benützt, doch ist letzterer sehr weich und deshalb von den neueren verschiedenen Kompositionsmetallen verdrängt. — Weiters gibt es quadratische und runde Querschnittformen. — Dichtungen in Fett oder gewöhnlichem Talg getaucht und so imprägniert genügen für Pumpenwerke und geringe Dampfspannungen, doch bei höheren Ansprüchen werden sie ungeeignet, da sie um 50° C meistens schmelzen, sich

Fig. 10

Patent-Doppeldraht-Ring-Spinnmaschine mit verbesserter Kurzfaden-Einspinnvorrichtung

aufnehmen und dann ein Trockenlaufen verursachen. Die Herstellung der Spezialfabriken gilt als geheim, doch soll man bei Proben besonders billiger Fabrikate streng darauf sehen, ob dieselben harz- und säurefrei sind, da sie sonst die Kolbenstangen leicht angreifen. Die meisten gewähren anhaltende Elastizität, gute Schmierfähigkeit und bessere Haltbarkeit. Vor allem ist zu beachten, daß die Oberfläche möglichst glänzend fett ist, um leichten Gang zu erzielen; andere Ansprüche richten sich nach der Verwendung. —

(Fortsetzung folgt.)

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin. (Fortsetzung.)

Aus Stroh, Holzmehl, Asphalt und kalziniertem Magnesit, Borsäure, Salmiak, Kolophonium und Magnesiumchlorid entsteht nach William Singmann in Baltimore ein zu verschiedenen Zwecken brauchbares Kunstholz (amerikanisches Patent Nr. 866651, britisches Patent Nr. 15761/1907, französisches Patent Nr. 380576).

Eine Holzimitation stellt John Walter in Detroit (Mich.) dadurch her, daß er Zement, Wasser, Dextrin, Harz, Terpentin und Leinöl mischt, das Gemisch erhitzt und dann mit Schellack überzieht (amerikanisches Patent Nr. 777647).

N. Reif u. H. Gennermann in Hannover gewinnen holz-, linoleum-, gummi- oder steinartige Massen aus Faserstoffen und als Bindemittel dienenden Ölen, Teeren, Fetten und Gemengen dieser mit Harzen, und zwar stäuben sie diese noch dünnflüssig auf die im Arbeitsraum freischwebend gehaltenen Fasern und verwandeln sie durch ebenfalls zerstäubte Vulkanisiermittel unter Verwendung von Neutralisationsstoffen in Asphalt- oder Gummimassen (D. R. Patent Nr. 202129, britisches Patent Nr. 22317/1906, französisches Patent Nr. 370490).

Hartgummiähnliche Massen gewinnen Kurt Heinrichsdorff in Berlin und Rudolf Zimpel in Gr.-Lichterfelde Ost bei Berlin aus Harzen, Wachsarten, Füllkörpern und Holzpech (D. R.-Patent Nr. 219305).

Gleichfalls ein Isoliermaterial erzielten Valentin Albert Noodt und Georg Göttsche in Hamburg-Altona durch Mischen blattförmiger Holzkohle mit Pech, Harz oder Asphalt (amerikanisches Patent Nr. 941585, britisches Patent Nr. 4947/1909).

Luft- und wasserbeständig ist die Masse, die resultiert, wenn man Teer, Guttapercha oder Kautschuk, Asphalt, Pech, Harz, Erdwachs, Stärke, Dextrin, Glyzerin und chinesisches Holzöl mischt (Henry Meinik und Ferdinand C. von Heydebrand in Portland (amerikanisches Patent Nr. 977423).

Die British Cork Asphalt Limited in London, Harold Miller Clifford in Battersea Park und Charles Edward Dunn in Victoria Park erzielen ein festes, wasser- und luftbeständiges Material für Bodenplatten u. dgl. aus Harz, Gips, gekochtem Öl, Kork- und Holzmehl (britisches Patent Nr. 5493/1909).

Als Stein- oder Zementersatz ist das Produkt anzusprechen, das nach dem Vorschlage von Simon G. Wightman in Washington (amerikanisches Patent Nr. 872705) aus Harz, Eisenoxyd, einer Erde, Asphalt in zwei Schichten hergestellt wird, wobei diese vollkommen miteinander vereinigt werden.

Zu Griffen für Golf- oder Tennisschläger ist die Masse empfohlen worden, die A. T. Johnston in Mineola (New-York) aus einem Gemisch von Harz und Glyzerin in der Kälte erhält (amerikanisches Patent Nr. 892844).

Amorphe (Nitro-) Zellulose gibt mit Harz, Asbestmehl, Öl und Schwefel erhitzt ein für die Herstellung der Gefäße für Sekundärzellen geeignetes Material (Isidor Kitsee in Philadelphia, amerikanisches Patent Nr. 900744).

William F. Doerflinger und Leon H. Bunk in Niagara Falls erhitzen den Wurtzilit in Gegenwart eines geeigneten schmelzbaren Harzes bis zur Erzielung einer homogenen Schmelze (amerikanisches Patent Nr. 903275). Der Schmelze kann man vor dem Abkühlen Kautschuk oder dgl. zusetzen.

William A. Ellis in Birmingham (Alabama) wendet kalzinierten Magnesit, Chlormagnesium, gepulverte inerte Körper und Harz, Teer oder Pech an, und erzielt durch Mischung dieser Substanzen eine durch hydraulischen Druck zu Blöcken u. dgl. preßbare Masse (amerikanisches Patent Nr. 930524).

Stearinpech, Harz, gepulverten Kaolin und Asphalt mischen Tillmann D. Lynch und John J. Crane in Wilkinsburg und Swissvale (Penna.) (amerikanisches Patent Nr. 932622).

Zur Herstellung von Grammophonplatten besonders gut benutzbar ist die aus einer Mischung von Viskose und Füllmitteln (Schwerspat, Infusorienerde oder dgl.), Kolophonium, Asphalt oder Teer zusammengeknetete Masse (Dr. Wilhelm Winter in Berlin und Ernst Winkler in Leipzig-Sellerhausen, D. R. Patent Nr. 227208).

Behandelt bezw. mischt man Kopalharz und Wachs, so erhält man nach Angabe der amerikanischen Patentschrift Nr. 981798 (George H. Rupley in Schenectady [New-York]) eine in Ölen unlösliche Masse.

Oxydiert man ein Gemisch von Leinöl, Harz, Harzpech und einem Überschuß eines nicht oder halb trocknenden Öles, so erzielt man nach Henry Ingle in Kirkcaldy Fifeshire ein zu Fußbodenbedeckungen verwendbares Produkt (britisches Patent Nr. 1021/1910).

n) Massen aus Wachs verschiedener Art, Teer, Asphalt u. dgl.

William Stanley in Yorkshire und Barbara Sara Jane Mackay kombinieren Schmalz, Pigmenten, Schleimmehl und Paraffinwachs (britisches Patent Nr. 12013/1890).

William L. Woods in Washington mischt Kieselsäure, Magnesia, Schwefel, Mineralwachs und eventuell Füllstoffe und erzielt dadurch eine formbare Masse (amerikanisches Patent Nr. 552269, britisches Patent Nr. 25013/1895).

Um harte zementähnliche Massen zu gewinnen, geht Clemens Dörr in Germersheim in der Weise vor, daß er hoch erhitzten Teer mit Füllstoffen der verschiedensten Art mischt (britisches Patent Nr. 21346/1898).

Sehr widerstandsfähiges Material gegen die verschiedensten Einflüsse gewann John W. Kidwell in Washington aus einem Gemisch von Titanmineralien oder natürlichen Titanoxyden und einem Kohlenwasserstoff z. B. Asphalt (amerikanisches Patent Nr. 503425).

Gegen Wasser sowie chemische Einflüsse widerstandsfähig ist die Masse, die die Firma C. J. G. Mönnig & Co. in Berlin (österreichisches Patent

Digitized by Google

Nr 25240) durch Lösen von Alaun mit oder ohne Zusatz von Ölen und Füllmitteln in geschmolzenem Carnaubawachs erhält.

Für chirurgische und sonstige medizinische Zwecke soll die nach dem Verfahren des schweizerischen Patentes Nr 41603 (Lothar Küppers in Schöneberg-Berlin) aus Bienenwachs und venetianischem Terpentin erhältliche Masse geeignet sein.

Zur Herstellung künstlichen Leders aus einem flüssigen Material dient die Masse, die Franz Gutzahn in Freiberg i. S. aus Leim, Wachs, Öl, Terpentin und Alkohol gewinnt (amerikanisches Patent Nr 642319).

Aus Tonschiefermehl, Wachs oder Kautschuk und eventuell Zinkoxyd erhält man nach E. Léon Fogeot plastische Massen (französisches Patent Nr 361674).

Widerstandsfähig gegen heißes oder kaltes Wasser oder Öl soll die von George W Lareway in New York erfundene Masse sein, die aus Kalk, Paraffinwachs und Fasermaterial gewonnen wird (amerikanisches Patent Nr 664957).

Sehr leicht und elastisch ist das aus Wachsspänen, Metalloxyd und fein zerteiltem Kork erhältliche Produkt John A Scherwath in Jersey (amerikanisches Patent Nr 674219).

Vulkanisiertes Bitumen stellt Sydney Peterson in Old Charlton (Engl.) dadurch her, daß er das Bitumen in einem Kohlenwasserstoff (Kerosin) löst, mit einem Metalloxyd mischt, Schwefel und eventuell Wachs zusetzt und erhitzt (britisches Patent Nr 21742/1907).

Wasserfest ist die aus Petroleum, Asphalt, Schlämmkreide, Wachs und Gummi arabicum erhältliche Masse von Charles G Coborn in Orange Township und Ezekiel T Buckmaster in Bluffton (Ohio) (amerikanisches Patent Nr 791538).

Mary P Lanaa kombiniert pulverisierten Ton oder eine andere Erde mit Petroleum, Vaselin oder Wachs und eventuell Asphalt und einem Füllstoff (amerikanisches Patent Nr 861294).

Harte Stearinsäureseife, Aluminiumstearat, Stearinalaun, Montanwachs oder Ebenitwachs oder Mischungen beider enthalten die plastischen Massen für Schalldiagrammträger oder dgl der New Jersey Patent Company in West Orange, V. St. A (D. R. Patent Nr 223276).

Weiterhin stellt Francis J Coeboy in Auburn (New York) aus Asbest, Teer oder Pech, Baumwolle oder dgl und Carnauba Wachs ein zur Herstellung von Isolierkörpern u dgl geeignetes Material her (amerikanisches Patent Nr 939982).

Naphtha, Wachs, Paraffin oder Mineralöl und Stearin vermengt Elmer Ellsworth Bleekman in Lincoln und erzielt so ein Produkt, das dazu dienen kann, porösen Körpern ihre Porosität zu nehmen (amerikanisches Patent Nr 972801).

Asphalt geht in eine schwer schmelzbare Masse über, wenn man ihn trocken destilliert und die Destillation unterbricht, bevor Kohle abgeschieden wird (Vereinigte Elektrizitäts Aktien Gesellschaft in Wien, österreichisches Patent Nr 3494).

„Wurtzilit“ (vergl The Engineering and Mining Journal Dez. 1889 Jan 1891) führte Charles E Anthony in Denver (V St A) in der Weise in ein gebrauchsfähiges Handelsprodukt über, daß er das Rohwurtzilit (ein Bitumen, eine Asphaltart) in einem Autoklaven auf 600° F erhitzt, dann teilweise abkühlt und wie Kautschuk weiter verarbeitet (amerikanisches Patent Nr 620082).

Ferner erhitzte Robert H Thompson in Sutton (Nebraska) den Wurtzilit auf 800—1000° F, um seine Eigenschaften zu verbessern (amerikanisches Patent Nr 655130). Auch fügte er dem geschmolzenen Material härtende Stoffe bei (Hornblende, Asbest, Seifenstein) an (amerikanisches Patent Nr 655131). Endlich setzte er dem Wurtzilit außer den genannten Substanzen noch Schwefel zu (amerikanisches Patent Nr 716787).

Ein Kälteisoliermaterial entsteht nach Otto Horstmann in Köln a Rh aus einem Gemisch von Asphalt und Paraffinöl (Gemisch von Paraffin und Mineralöl) gemäß der amerikanischen Patentschrift Nr 674969.

Feuerfest und wasserdicht ist die Masse, die Solly Linnauen in Schöneberg b. Berlin aus Kieselgur, wolfram- und phosphorsaurem Natrium, Dextrin, Wasserglas und Asphalt gewinnt, trocknet und pulverisiert und evtl. preßt (D R Patent Nr 228706).

Stearinpech erhitzen Ludw Bäärnhielm in Stockholm und Aug Jernando in Körlalo (Schwed.) mit Schwefel auf 120—175° C und gewinnen dadurch eine Isoliermasse (D R. Patent Nr 77810).

Zum Bedecken von Fußböden soll sich das aus Eisenoxyd und Anthracenpech (gemischt mit Anthracenöl) gewinnbare Produkt Hamon Lockwoods in Manchester (britisches Patent Nr 21864/1892) mit Vorteil verwenden lassen.

Nach E. P Louvot in Paris tränkt man zwecks Erzielung eines Papiermachéersatzes Pappe oder Papierstoff mit Gasteer im Vakuum und läßt dann komprimierte Luft oder gespannten Dampf darauf einwirken (D R. Patent Nr 29444).

Für Pflasterungen usw. soll das Material geeignet sein, das W Ph Tompson in Liverpool (britisches Patent Nr 24807/1902) aus Abfallsand der Glasfabriken und Pech und ev. Harz oder Teer gewinnt.

Ton, Kohlenteer, Ziegelmehl, Natriumsilikat, Anilin und Wasser vereinigt J Texier (französisches Patent Nr 343379) zu einer plastischen Masse.

Hitze-, säure- und wasserbeständig und geeignet für Isolationszwecke ist das von Robert Möller in München aus Asbest, Quarz, Ton oder dgl. und Teer oder Pech nebst einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (Benzol oder dgl) hergestellte Material (britisches Patent Nr 12959/1904).

Vegetabilisches Öl, Schwefelblumen, flüssiger Teer, Petroleumrückstände und pulverisierter Talk ergeben nach geeignetem Erhitzen nach Angabe der amerikanischen Patentschrift Nr 626479 (Percy Carter Bell in Metuchen [U St A]) eine den Kautschuk ersetzende Masse.

Phenolhaltige Öle als Bindemittel verwendet Edmund Möller in München zur Herstellung einer plastischen Masse aus Asbest und Pech oder Asphalt (britische Patente Nr 23093/1907 und 24052/1907, französisches Patent Nr 383011).

Mit Ton und Wasser mischt Julius Kathe die Destillationsprodukte harziger Massen, oder ihre Rückstände, trocknende Öle, feste Verbindungen von Ölen oder Seifen und gewinnt auf diesem Wege auf Platten und dgl verarbeitbare Massen (französisches Patent Nr 407272).

Mischt man geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Pech und Füllmittel mit Stärke, die mit Erdalkalichloriden vorbehandelt wurde, so entstehen gummiähnliche Massen (Ludwig Grote in London, D R. Patent Nr 215682).

Ebenfalls eine isolierend wirkende Masse erhält H von der Herde in Datteln (Westf.) durch Mischen von Pech mit schweren Teerölen, Emulgieren des Gemisches mit einer Alkalilösung und Oxydieren der Emulsion mit einer anorganischen Säure (amerikanisches Patent Nr 903287).

Zur Pfeifenherstellung soll die Masse geeignet sein, die man aus einem Gemisch von Asphalt, Schwefel, Asbest und Mergel erhält (F A Lobert in National City [Calif.], amerikanisches Patent Nr 896558).

Digitized by Google

Adolf Hof in Witten a. d. Ruhr und Anton Pieper in Schmallenberg (Westf.) stellen künstliche Steine dadurch her, daß sie pulverisierte Steine, Hochofenschlacke, Vulkansand oder dgl. erhitzen, trocknen, mit flüssigen Kohlenwasserstoffen, dann mit harzartigen Stoffen (z. B. Asphalt) behandeln, mischen und kneten (britisches Patent Nr. 14954/1908).

7. Die Herstellung plastischer Massen aus Zellulose, Zelluloseverbindungen und Stärke.

Mit Hilfe verschiedener Agenzien ist es gelungen, aus der Zellulose oder ihren Verbindungen und Stärke eine Reihe brennbarer plastischer Produkte zu gewinnen.

So gewinnen Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle einen in verschiedener Weise verarbeitbaren plastischen Massen durch Einwirkenlassen von konzentriertem Alkali und Schwefelkohlenstoff auf Zellulose oder solche enthaltende Materialien (D. R. P. Nr. 70999, amerikanisches Patent Nr. 520770, britisches Patent Nr. 8700/1893, französisches Patent Nr. 227034, belgisches Patent Nr. 103093, italienisches Patent Nr. 33347). Dieses Produkt ist die Verbindung Zellulosexanthogenat und führt die Bezeichnung „Viskose“. Erhitzt man dieses Produkt oder behandelt es mit Säuren oder Dampf, so gewinnt man eine wasserunlösliche Masse (amerikanisches Patent Nr. 604206).

Der Viskose verleiben Edward Thomas, Jean Bonnville und Maurice Olivier in Paris Natriumsulfit und Zinkoxyd ein, um sie auf diesem Wege zu entfärben und ein haltbares weißes Produkt zu erzielen (amerikanisches Patent Nr. 646044, britisches Patent Nr. 9577/1899).

Um die Viskose zu veredeln, läßt die Société Française de la Viscose sie 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in einem alkalischen Mittel liegen, worauf die so erhaltene lösliche Masse zu einer homogenen Masse zusammengepreßt wird (französisches Patent Nr. 351089).

Bringt man eine Lösung von Viskose in dünner Schicht auf Verstärkungsunterlagen zum Gerinnen und Trocknen, so gewinnt man einen Glasersatz (Marie Joseph Roger Teillard Rancilliac de Chazelles in Abbeville [Frankr.], D. R. Patent Nr. 178644).

Zellulosexanthogenat will M. G. Olivier in Paris in eine homogene Masse durch Zerkleinern und Pressen, sowie Waschen und Trocknen überführen (amerikanisches Patent Nr. 826351).

An Stelle von Viskose gewinnt die Société Française de la Viscose in Paris eine Kunstmasse (Holz-, Hornersatz u. dgl.) aus ungeläutertem Zellulosexanthogenat, indem sie dieses nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen erhitzt (D. R.-Patent Nr. 188823).

Zellulose bezw. Baumwollgewebe werden nach der Erfindung der Ersten Oesterreichischen Sodafabrik in Hruschau (Oest.-Schles.) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Natronlauge, Schwefelkohlenstoff und Wasser, Trocknen des so erhaltenen brüchigen Produktes, Wiederdehnbarmachen durch eine 5%ige Essigsäurelösung, Waschen und Trocknen in zelluloid- oder pergamentartige Produkte übergeführt (österreichisches Patent Nr. 968).

Einen beim Austrocknen fest anhaftenden Fußbodenbelag erhält man nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 228889 (Anna Weber in Köln a. Rh.) aus Viskoselösung mit Flecht- oder Stärkemehl.

Zellulose von hornartigem Aussehen gewinnt man nach dem Verfahren der Firma M. M. Rotten in Berlin dadurch, daß man diese in faserigem Zustande unter Zusatz von Wasser im Scheide- oder Mahlholländer bis zur Zerstörung der Fasern behandelt, dann das Wasser teilweise abzieht, abschleudert oder abpreßt und an freier Luft oder unter gelinder Erwärmung trocknen läßt (D. R. Patent Nr. 98701).

Hart, dicht und hornartig wird die Zellulose, wenn man sie in Breiform zerkleinert und an der Luft trocknet (Ch. Denton Abel in Chancery Lane, britisches Patent Nr. 18930/1897).

Papiermehl gibt mit Magnesiumoxyd und -chlorid eine als Holz- oder Eisenersatz verwendbare Masse (George F. Averill in Arkville [New York], amerikanisches Patent Nr. 723124).

Zellulosehaltiges Material wird nach dem Verfahren von John W. Stahl in Cincinnati (amerikanisches Patent Nr. 717050, französisches Patent Nr. 327031, britisches Patent Nr. 22832/1902) mit Chlorzink oder einem anderen die Zellulose angreifenden Salze behandelt und das dabei erhaltene Produkt mit einem Bindemittel (Kalk) gemischt und gepreßt. Die Masse ist hart und homogen.

Aus Papierabfällen, Holzmehl, Magnesit, Chlormagnesium und Wasser kann man nach dem Vorschlage von Max Dethleffs in Stuttgart eine für verschiedene Zwecke geeignete Masse erzielen (britisches Patent Nr. 9972/1906).

Das unter dem Namen „Vulkanfiber“ bekannte Produkt, das durch Behandeln von Papierblättern mit einem geeigneten Lösungsmittel (wie Chlorzink) unter Erhitzen bezw. Pressen entsteht, wird durch Einverleibung verschiedener Chemikalien (Aluminiumhydroxyd oder -sulfat, Ammonborat oder -phosphat, Natriumsilikat) oder Bedecken mit Asbest feuerfest gemacht (British Vulcanized Fibre Limited in Manchester, britisches Patent Nr. 6300/1908).

Setzt man Zellulose der Einwirkung eines Chlorzinkbades nur so lange aus, daß die Faserstruktur der Fasern nicht zerstört wird, und setzt sie alsdann der Luft aus, so erzielt man eine gelatinöse, von außen nach innen transparent scheinende Masse (Fritz Ahrens in Braunschweig, D. R. Patent Nr. 216629).

Zur Herstellung eines Schwammersatzes mischt man die durch Hydrolysierung von Zellulose mittels konzentriertem Chlorzink oder Chloraluminium in Lösung oder mittels mäßig konzentrierter Säure erhaltene Masse mit wasserfreien Alkalihaloiden (Chlornatrium) zu einer teigigen Masse, die nach geeigneter Verreibung in Formen gepreßt und durch Einführen von Drähten, Stiften u. dgl. mit Kanälen versehen wird. Hierauf wäscht man das Produkt mit Wasser und Alkohol aus (Dr. Gustav Pum in Graz, D. R. Patent Nr. 103990).

Außerordentlich zarte Blätter, Bänder oder Häutchen von großer Festigkeit entstehen nach E. Gremière in Paris aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak, wenn man diese Gegenstände vor der üblichen Behandlung mit Säure zunächst trocknet (D. R. Patent Nr. 201915, französisches Patent Nr. 369635, Zusatz Nr. 8048).

Unelastisch ist die aus Holzmehl, Wasser, Glyzerin und Schwefelsäure erzeugte Masse von Mortie S. Woolfolk in South Bend (Ind.) (amerikanisches Patent Nr. 916244).

Elastisch und hornartig sind die Produkte, die nach Leonhard Lederer in Sulzbach (Oberpfalz) durch Erhitzen von Azetylzellulose mit ein- oder mehrwertigen Phenolen (Resorzin, Pyrogallol, Nitrophenol oder dgl.) oder im Kern substituierten Derivaten dieser unter Druck erhitzt (D. R.-Patente Nr. 145106 und 151918, österreich. Patente Nr. 16377 und 19604).

Ebenfalls elastische hornartige Massen erzielt Lederer durch Lösen von Acetylzellulose in Phenol oder Chloralhydrat und Zusetzen von unlöslichen Körpern (Metalloxyde, Sulfide) zu den erhaltenen Lösungen (französ. Zusatzpatent Nr. 811). (Forts. folgt.)

Digitized by Google

Referate.

E. C. Worden, Der Erfinder des Zelluloids. (Journal of Industrial and Engineering Chemistry).

Alexander Parkes, damals Chemiker von Elkington, Mason & Co. in Birmingham machte Versuche mit Nitrozellulose, nachdem er durch seinen Freund John Taylor (der für Schönbein die Herstellung von Zellulosenitraten in England zum Patent angemeldet hatte (engl. Patent 11407/1846) auf den Gegenstand aufmerksam gemacht worden war. Parkes nahm folgende englische Patente:

E. P.	2359/1855	E. P.	2733/1865	E. P.	846/1867
„	1113/1856	„	3163/ „	„	1495/ „
„	1123/ „	„	1564/1866	„	1366/1868
„	2675/1856	„	1592/ „	„	1614/ „
„	1313/1865	„	2709/ „	„	983/1881

ferner das franz. Patent 71871 (1866).

Sein Erzeugnis, welches er Parkesine nannte, enthielt in seiner besten Gestalt Pyroxylin, Campher und Alkohol mit oder ohne Zusatz vegetabilischer Öle; es ist ausführlich beschrieben im Journ. Soc. Arts 1865, Nr. 693, pag. 81, ferner von [illegible] in seinem engl. Pat. 141/1869 und dem U. S. P. 103209/1870, welche eine Verwendung des Parkesins betreffen.

Nachdem die von Parkes begründete Gesellschaft im Jahre 1868 den Betrieb eingestellt hatte, erschien das erste Patent von Daniel Spill (E. P. 1616/1867), dem weitere folgten:

E. P.	2666/1867	E. P.	180/1870	E. P.	1626/1870
„	3984/1868	„	187/ „	„	2644/ „
„	3102/1869	„	101/ „	„	1739/1875,

sowie die französischen Patente 85310/1869 und 88595/1870. — Spill nannte sein Produkt Xylonit oder Kunstmasse Xylonit nach der Bezeichnung Xyloidin, welche Braconnot der im Jahre 1833 von ihm entdeckten Nitrostärke gegeben hatte. — Zwei Jahre nach der Entnahme des letzten Spill'schen Patentes (E. P. 1139/1875) wurde die British Xylonite Company gegründet. — Nachdem Spill in den Vereinigten Staaten vier Patente erhalten hatte

91 341/1869
91 378/ „
97 454/ „
101 175/1870)

wurde die American Zylonite Co. gegründet, welche einen ähnlichen, aber nicht genau gleichen Namen wählte.

Im Jahre 1863 erfuhr John Wesley Hyatt, damals Buchdrucker in Albany (Newyork), daß die Firma Phelan & Collender in New-York einen Betrag von 10.000 Dollars ausgesetzt habe zur Erwerbung von Patentrechten zur Herstellung von Billard-Bällen ohne Elfenbein. Hyatt begann darauf mit diesbezüglichen Versuchen. — Nach Versicherung Hyatt's hatte derselbe keine Kenntnis von den früheren Arbeiten von Parkes und Spill, ferner von Brown (engl. Pat. 607/1856, 1683 und 1834/1857), [illegible] (engl. Pat. 1159/1856), Macintosh und Boggs (engl. Pat. 131/1859), Parnell und Rollason (engl. Pat. 944/1859 u. engl. Pat. 224/1860), Mennons (engl. Pat. 2[illegible]/1860), Henry (engl. Pat. 1454/1869), Cartwright (engl. Pat. 305/1863), Cutting (engl. Pat. 1636/1854), Flemming (U. S. P. 45787/1867), Seely (U. S. P. 79261/1868), Kendall & Trested (U. S. P. 86541/1869) oder anderen Versuchen und Patenten betr. ähnliche Stoffe mittels Nitrozellulose. — Hyatt wandte zuerst Hitze und großen Druck an und beschrieb sein Verfahren in folgenden amerikanischen Patenten:

31 46/1861	88633/1869	91 234/1869
38651/1863	88634/ „	91 235/ „
50359/1865	89582/ „	
71 45/1868	91 233/ „	

Hyatt hatte bei seinen Versuchen so guten Erfolg, daß er seinen Bruder Isaiah Smith Hyatt, damals Verleger in Rockford (Illinois) zuzog; der letztere gab dann in Albany im Jahre 1868 oder Anfang 1869 dem Produkt den Namen Celluloid (nach Zellulose und oid = ähnlich). Das Wort Celluloid zur Bezeichnung eines bestimmten Produktes war daher die Erfindung des Hyatt's; das Produkt selbst wurde von ihnen in der Fabrik von Gadman, Newsomand & Co. in Eagle St. Albany N. Y. hergestellt; die Firmenbezeichnung wurde bald abgeändert in Hyatt Manufacturing Co., dann in Albany Billiard Ball Co.; unter letzterer Bezeichnung besteht sie heute noch in Albany. — Ebenso wie die zur Ausbeutung der englischen Xylonit-Patente Spill's gegründete Gesellschaft die British Xylonite Co. genannt wurde, in den Vereinigten Staaten aber American Zylonite Co., so wurde die zur Herstellung von Zelluloid gegründete Gesellschaft als Celluloid Co. errichtet. Celluloid als Bezeichnung wurde am 14. Januar 1873 (als Nr. 1102) und dann wieder im Jahre 1883 in das Handelsregister des Patentamtes der Vereinigten Staaten eingetragen.

Als der Celluloid Manufacturing Co. der Gebrauch des Wortes „Cellonite" untersagt wurde wegen seiner Ähnlichkeit mit „Celluloid" (Entscheidung des Gerichtshofes von New-Jersey vom 12. Juli 1881. Pat. Blatt Bd. 21, 1887, pag. 493) konstatierte Richter J. Bradley: „Das Wort Celluloid war nicht bekannt, bis Isaiah S. und John W. Hyatt dasselbe schufen. Cellonite könne zu Verwechslungen Anlaß geben."

Zur Sache selbst steht fest, daß Parkes zuerst Lösungen von Kampfer in Alkohol als Lösungsmittel für Nitrozellulosen angewandt hatte; Spill, der diesbezügliche Priorität in Anspruch nahm und Prozesse führte, unterlag schließlich (s. 12 Blatchford C. C. R. 41f). — Zu erwähnen ist noch, daß die Brüder Hyatt ihre oben erwähnten Arbeiten nicht in Newark ausführten, wie vielfach angegeben, sondern in Albany.

Bücher-Besprechungen.

Wochenblatt für Papierfabrikation. Festnummer zu den Papiermacher-Tagen in Danzig vom 13. bis 17. Juni 1911.

Das von Günther Staib in Biberach a. d. Riß herausgegebene, im 42. Jahrgang erscheinende Wochenblatt für Papierfabrikation hat auch in diesem Jahre eine besonders umfangreiche, inhaltlich und äußerlich vorzüglich ausgestattete Festnummer erscheinen lassen, die zum Preise von Mk. 2.— bezogen werden kann.

Der Papierfabrikant. Wochenschrift für die Papier-, Pappen-, Holz-, Stroh- und Zellstoff-Fabrikation, Fest- und Auslandsheft 1911. — Verlag Otto Elsner G. m. b. H. in Berlin S. 42, Oranienstr. 141.

Die in drei Sprachen (deutsch, französisch, englisch) im 9. Jahrgang erscheinende Zeitschrift „Der Papierfabrikant" hat ein glänzend ausgestattetes, mit vorzüglichen Abbildungen versehenes Fest- und Auslandsheft herausgegeben, das dem Verlag zur besonderen Ehre gereicht und beweist, auf welch hoher Stufe das Fachzeitschriften-Wesen steht. Die Festnummer enthält außer fachtechnischen Beiträgen eine industrielle Rundschau und dürfte mit lebhaftem Interesse aufgenommen werden. Das Heft ist auch einzeln vom Verlag Elsner in Berlin zu beziehen.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 236212 vom 6. 1. 1909. Samuel Courtauld & Co. Ltd. in London. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel. Die Erfindung bezieht sich auf Vorrichtungen, mit deren Hilfe künstliche Seide und ähnliche Fäden hergestellt werden, indem man einen Stoff, wie eine dickflüssige Zelluloselösung, beispielsweise Viskose, in ein Bad durch Öffnungen einer drehbaren Düse austreten läßt und ausfällt, um so eine Anzahl von Fäden zu bilden, welche miteinander zwecks Bildung eines Fadens versponnen werden. In der nachfolgenden Beschreibung wird als Stoff, welcher ausgefällt wird, Viskose gewählt. Den Gegenstand der Erfindung bildet insbesondere eine Vorrichtung, durch welche die Arbeitsweise derartiger drehbarer Düsen in wirksamerer, sparsamerer und zweckmäßigerer Weise ausgeführt wird als bisher, wobei eine geringere Antriebskraft infolge des Fehlens von Stopfbüchsen und von langen Führungsflächen erfordert wird. Die Teile sind ferner so angeordnet, daß die Möglichkeit vermieden wird, daß Viskose in die Führungsteile gelangt, während das Triebwerk derart eingerichtet ist, daß ein Reinigen und Säubern vom Lauf leicht bewirkt werden kann. Schließlich kommt auch die Antriebskraft in wirksamerer Weise als bisher zur Geltung. Bei der Erfindung wird das Rohr oder die Spindel von einem schwingenden Rahmen getragen, welcher in einem an dem Viskosezuführungsrohr befestigten Träger gedreht werden kann, so daß die Düse in eine geeignete Stellung zwecks Besichtigung oder zu anderen Zwecken gebracht wird, und daß gleichzeitig die Räder, welche die Bewegung zum Antriebe des Rohres oder der Spindel übertragen, außer Verbindung gebracht werden. Die Pumpe ist jedoch auch so an dem Rahmen angebracht, daß sie mit ihm schwingen kann, um das Triebwerk, welches sie antreibt, außer Eingriff zu bringen und so den Betrieb der Pumpe gewünschtenfalls unabhängig von dem Schwingen des Rahmens anzuhalten, so daß, während der Rahmen geschwungen werden kann, um das Rohr oder die Spindel in und außer Eingriff zu bringen, ohne den Betrieb der Pumpe zu beeinflussen, gewünschtenfalls die Pumpe in und außer Gang unabhängig von dem Rohr oder der Spindel gesetzt oder beide gleichzeitig in und außer Betrieb gebracht werden können. Der Rahmen kann das Filter tragen und die verschiedenen Teile können in der bisherigen Weise durchbohrt sein für den Durchgang der Viskose von dem Viskoserohr zu der Pumpe und von der Pumpe durch das Filter und den Rahmen zu der Spindel und von dort zu der Düse. Der Faden, welcher durch Verzwirnen der gesponnenen Fäden vermöge der Drehung des Rohres oder der Spindel gebildet wird, wird dann über geeignete Führungen zu einer Wickelrolle oder einer anderen Aufwindeeinrichtung in irgendeiner geeigneten Weise geführt

Digitized by Google

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

werden. In der nachfolgenden Beschreibung wird unter Bezugnahme auf die Zeichnungen eine beispielsweise Ausführungsform des Gegenstandes der Erfindung geschildert.

Fig. 1 ist ein Schnitt durch eine der drehbaren Düsen und ihre Spindel und durch die Vorrichtungen, welche die Viskose zuführen, sowie durch eine der Pumpen und das Triebwerk in Verbindung mit dieser Pumpe und der Spindel.

Fig. 2 ist ein Schnitt, welcher eine Pumpe und eine Spindel in ihrer Stellung in dem Rahmen sowie den stützenden Träger veranschaulicht.

Fig. 3 ist ein Längsschnitt, welcher das Getriebe darstellt, durch welches die Spindeln angetrieben werden. Auf einem geeigneten Rahmenwerk 1 befinden sich Pfosten 2 für eine Antriebswelle 4, welche Reibungsscheiben 5, und zwar je eine zum Antrieb jeder Spindel der Spritzdüsen trägt. Unterhalb dieser Welle 4 und ihrer Pfosten ragen Träger 6 von dem Rahmenwerk heraus, welche eine die Pumpe antreibende Welle 7 tragen, welche an dem Ende zweckmäßig durch ein Zahnrad mit der Antriebswelle 4 in Verbindung steht. An dieser die Pumpe antreibenden Welle 7 befinden sich Schnecken 9, und zwar je eine für jede Pumpe. 10 ist ein Rohr für die Zuführung der Viskose. An diesem Rohre 10 sind gegenüber jeder der Schnecken 9 an der die Pumpe treibenden Welle 7 Fortsetzungen 11 des Trägers 6 befestigt. Diese Fortsetzungen haben Lager, durch welche ein Rahmen getragen wird, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, wobei dieser Rahmen zweckmäßig aus zwei Armen 12 und 13 und zwei Querstücken 14 und 15 besteht. Dieser Rahmen kann auf oder in diesen Lagern als Mittelpunkten geschwungen werden. In Lagern bzw. in einem dieser Arme (dem mit 12 bezeichneten) und in dem Träger 11, welcher an dem Viskosezuführungsrohr 10 befestigt ist, ist die Pumpe 16 gelagert, so daß sie in diesen Lagern als Mittelpunkten geschwungen werden kann. Von den Armen 12 trägt jeder ein Filter 17. Das obere Querstück 14 zwischen den Armen 12 und 13 trägt in einer Klammer 18 ein Ende des Gehäuses 33 mit einem Lager für ein Ende der Spindel 19, welche in der Düse 20 endigt, durch welche die Viskose in das Bad gespritzt wird. An der Spindel 19 der Düse 20 befindet sich, zweckmäßig in der Nähe des mittleren Teiles ihrer Länge eine Schnecke 21, welche in ein entsprechendes Schneckenrad 22, das auf einer Spindel 23 getragen wird, eingreift. Diese Spindel befindet sich in Lagern 24 (zweckmäßig Kugellagern), welche von einem Gehäuse 25 getragen werden, das seinerseits an dem unteren Querstück zwischen den Armen 12 und 13 befestigt ist. An dem Schneckenrad 22 ist eine Reibungsscheibe 26 befestigt, welche, wenn der Rahmen gegen das Bad geschwungen wird, gegen die entsprechende Reibungsscheibe 5, welche von der Antriebswelle 4 getragen wird, zu liegen kommt. Wenn die Pumpe 16 in Betrieb gesetzt wird, wird sie so geschwungen, daß das Schneckenrad 27 der Pumpe in die entsprechenden Schnecken 9, die von der die Pumpe antreibenden Welle 7 getragen werden, eingreift, und dann wird die Viskose von dem Viskoserohr 10 gepumpt durch eine Oeffnung in diesem Rohr und durch eine Oeffnung 28 (Fig. 2) in dem Träger 11, welcher den oben genannten Rahmen trägt, durch die Oeffnungen 29 an der Pumpe 16 und von dort durch eine Oeffnung 30 zu einem der Arme und durch das Filter 17 und von dort durch eine Oeffnung 31 in dem oberen Querstück 14 des Rahmens zu einer Kammer 32 an einem Stück 41 in dem Gehäuse 33, welches Stück das einstellbare Lager für das eine Ende der Spindel der Düse trägt und von dort durch die seitlichen Oeffnungen 34 in dem Lager der Spindel in die Durchbohrung 35 in der Spindel, welche auf diese Weise an dem einen Ende mit der Kammer 32 und an dem anderen Ende mit der Düse 20 in Verbindung steht. Die Spindel 19, welche die Düse trägt, ist in ihrem Gehäuse in der in Fig. 1 dargestellten Weise angeordnet. Das Ende des Gehäuses, welches sich der Düse 20 am nächsten befindet, hat einen an ihm befestigten Kugelsitz 36 und einen anderen an der Spindel 19 befestigten Kugelsitz 37, wobei Antifriktionskugeln zwischen diese Sitze gelegt sind. Das Ende der Spindel 19, an welchem die Viskose eintritt, hat einen Sitz 38, zweckmäßig von konischer Form, in welchen ein entsprechend verjüngtes Ende 39 einer Schraube 40 eintritt. Diese letztere ist hinreichend weit durchlocht, um eine Fortsetzung der Oeffnung 35 in der Spindel bis zu der Kammer 32 durch die Querbohrungen 34 zu bilden, wobei die Schraube 40 durch das Stück 41 an dem Ende der Gehäuse 33 der Spindel so geschraubt ist, daß das Lager leicht eingestellt werden kann. Tröge können an irgend einer geeigneten Stelle angebracht werden, um die Viskose aufzufangen, welche aus den Düsen herabtropfen kann, wenn sie sich außerhalb des Bades befinden, sowie beim Inbetriebsetzen der Vorrichtung, ehe die Düsen in das Bad gebracht werden. 42 sind Sperrungen, welche verhindern sollen, daß sich die Rahmen zu weit drehen, und außerdem zu deren Stütze dienen, wenn die Düsen von den Bädern gehoben werden. Die Erfindung kann für eine oder eine beliebige Anzahl von Spritzdüsen, Bädern, Pumpen und Rollen in Reihen, welche in geeigneten Stellungen angeordnet sind, angewandt werden. Die vorstehend beschriebene Anordnung gibt sehr kleine Führungsflächen für die Spindel der drehbaren Düse. Es sind keine langen Lager oder Stopfbüchsen erforderlich. Infolgedessen drehen sich die Düsen leichter und bedürfen hierzu einer geringeren treibenden Kraft. Die Viskose wird hingegen an dem Ende der Oeffnung durch die Spindel, jedoch frei von dem Endlager eingelassen. Es besteht somit keine Gefahr, daß das Lager mit Viskose verstopft wird. Die Anordnung des Getriebes gibt einen sehr regelmäßigen Betrieb und ermöglicht es, daß das Getriebe, welches die Spindeln dreht, leicht in und außer Eingriff gebracht wird, und daß, wenn es außer Eingriff gebracht ist, die Pumpe noch in Betrieb gehalten wird, um durch die Durchgänge zu pumpen, so daß alle Luft aus den Durchgängen bis zu der Düse ausgetrieben wird, bevor die Viskose in das Bad gebracht wird. S.

D. R.-Patent 234297 vom 17. 7. 1909. **Theodor Eck in Lodz. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Filme usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande.** Bekanntlich ist das Verwendungsgebiet der zur Zeit hergestellten künstlichen Seide ein sehr beschränktes infolge ihrer geringen Festigkeit in trockenem, besonders aber in nassem Zustande. Namentlich für Webstoffe ist sie dadurch ungeeignet. Die Ursache der geringen Festigkeit des künstlichen Fadens namentlich in angefeuchtetem Zustande ist darin zu suchen, daß die Zellulose aus ihren wässerigen Lösungen, da sie die üblichen Fällungsmittel als Zellulosehydrat gefällt wird, welches im Wasser stark aufquillt. Nach vorliegendem Verfahren läßt sich nun ein künstlicher Faden herstellen, welcher in nassem und trockenem Zustande bedeutend höhere Festigkeit besitzt als die nach bekannten Verfahren hergestellten. Es hat sich erwiesen, daß es möglich ist, dem Zellulosehydrat gleich bei der Koagulation das Hydratwasser zu entziehen, wenn man als Fällungsmittel Natron- oder Kalilauge in gewisser Stärke anwendet und dieser wasserentziehende Mittel zusetzt. Man erzielt damit nicht nur höhere Festigkeit, sondern auch höheren Glanz und bessere Gleichmäßigkeit des Fadens als mit Natronlauge als Koagulationsmittel allein. In der französischen Patentschrift 364957 findet sich über die Verwendung von alkoholischen Alkalien als Fällungsmittel eine Andeutung, jedoch ist an dieser Stelle weder gesagt, welcher Alkohol und welche Konzentration der Natronlauge die Dehydratisierung der Zellulose bewirkt, noch ist angegeben, daß für diesen Zweck nur Kupferoxydammoniakzelluloselösung verwendbar ist. Es hat sich erwiesen, daß nur der Methylalkohol bei Gegenwart von Natronhydrat imstande ist, dem Zellulosehydrat das Hydratwasser zu entziehen, und zwar in einer Mischung von 10 Teilen Natronlauge 30 bis 40° Bé und 1 bis 3 Teilen Methylalkohol 99prozentig. Eine Erhöhung des Glanzes erzeugen schon 4 Prozent Methylalkohol zur Lauge. Aethylalkohol allein in Gegenwart von Alkalilauge übt auf den Faden gar keine Wirkung aus. Es hängt dies mit der geringen

Digitized by Google

Löslichkeit des Aethylalkohols in starken Laugen zunehmen. In Mischung mit Methylalkohol ist Aethylalkohol in starker Natronlauge löslich, doch bleibt seine Wirkung auf den koagulierenden Faden dem Methylalkohol gegenüber zurück. Als wasserentziehendes Mittel hat sich weiter noch Formaldehyd in Mischung mit Natronlauge erwiesen. Die Koagulation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut, was bei Koagulation mit reiner Lauge nicht der Fall ist; die Temperatur kann aber bis auf 35° C erhöht werden. Nach Behandlung der gesponnenen Fäden mit Schwefelsäure zur Entfernung des Kupfers und der Lauge und nachträglichem Waschen wird der Faden getrocknet. Der Faden wird dann wie üblich weiter behandelt. Bei Herstellung starker dicker Fäden (künstliches Roßhaar) kann die Elastizität und Festigkeit noch erhöht werden, wenn man den vom Kupfer befreiten und gewaschenen Faden noch in 20 bis 40° Bé. starke Natronlauge taucht, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist. Durch Säuern und Waschen wird die Lauge entfernt und der Faden, wie oben angegeben, weiter behandelt. S.

D. R.-Patent 236 537 vom 1. VII. 1908. [illegible] Kunstseide-Fabrik A.-G. in Aachen. Verfahren zur Herstellung von ausspinnbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen mittels Kupfersalz, Ammoniak und fixem Alkali. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verspinnbarer Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen mit Hilfe von festem Kupfersalz, Ammoniak und fixem Alkali. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß der aus Kupfersalz, Ammoniak und fixem Alkali bereiteten Lösung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose o. dgl. organische Säuren, wie Weinsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure zugesetzt werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß ein derartiger Zusatz das Lösungsmittel und auch die Spinnlösung selbst wesentlich haltbarer macht, so daß sowohl das fertige Lösungsmittel wie auch die fertige Spinnlösung in großen Mengen auf Vorrat angefertigt werden und ohne Gefahr der Zersetzung bis zum Verspinnen ohne Kühlung oder sonstige Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt werden können, was bei Lösungen, welche einen derartigen Zusatz nicht erhalten, nicht möglich ist. Auch erfolgt die Auflösung der Zellulose in dem Lösungsmittel bei vorherigem Zusatz einer organischen Säure wesentlich rascher als ohne einen solchen. Die Herstellung von Kunstseide aus solchen mit organischen Säuren versetzten Lösungen geht glatt vonstatten und liefert ein sehr schönes Produkt. Der frische gallertartige Kunstseidefaden wird auch durch derartige Zusätze vor der Oxydation durch das in ihm noch enthaltene Kupfersalz geschützt, und das Kupfer wird beim Eintretenlassen der Fäden in ein alkalisches Fällbad in eine reduzierte, leicht abscheidbare Form übergeführt. Bei Anwendung des Verfahrens geht man z. B. in der Weise vor, daß man das Lösungsmittel aus 1 bis 3 Teilen festem Kupfervitriol, 2 bis 4 Teilen Aetznatronlösung von 31° Bé. und 8 bis 15 Teilen wässerigem Ammoniak von 23° Bé. darstellt und zu dieser Lösung etwa 0,1 Teil pulverisierte Weinsäure hinzugibt. Die Auflösung der Zellulose in einem derartigen Lösungsmittel erfolgt in etwa dem fünften Teil derjenigen Zeit, welche zur vollständigen Lösung der Zellulose in demselben Lösungsmittel, aber ohne Zusatz organischer Säuren, erforderlich ist. Beim Stehenlassen der nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenen Lösung findet keinerlei Ausscheidung von Kupferhydroxyd statt, während diese in Lösungen ohne Zusatz bereits nach einer Stunde eintritt. An Stelle der Weinsäure können auch andere organische Säuren, wie Zitronensäure oder Oxalsäure Anwendung finden. S.

Britisches Patent Nr. 12422 vom Jahre 1910. Max [illegible] in [illegible]. Verbesserung in der Herstellung von Zelluloselösungen. Die Erfindung betrifft die Herstellung von Zelluloselösungen, aus welchen sehr feine Fäden gesponnen werden können. Die sogenannte Pflanzenseide, die von Pflanzen aus der Familie der Bombaceen geliefert wird, z. B. die von Eriodendron anfractuosum gelieferte Kapokfaser oder die von Bombax malabaricum stammende Faser, wird mit Alkali von fettigen und öligen Stoffen befreit, mit Chlorkalklösung gebleicht und in Chlorzink- oder Kupferoxydammoniaklösung oder einem anderen bekannten Zelluloselösungsmittel gelöst. S.

Französisches Patent Nr. 425 900. Alfred Wohl. Lösungen von Zelluloseestern und ihre Herstellung. Lösungen von Azetyl-, Formyl-, Nitro-, Azetylnitrozellulose und anderen Zelluloseestern werden erhalten mittels der Methyl- oder Aethylester der Ameisensäure oder des Essigsäuremethylesters. Gut geeignet ist der Ameisensäuremethylester wegen seiner hohen Lösefähigkeit und seines niedrigen Siedepunktes. 10 Teile Azetylzellulose geben mit 90 Teilen Ameisensäuremethylester eine filtrierbare Lösung. Besonders geeignet sind azetonlösliche Azetylzellulosen, von denen man 20%ige klare Lösungen oder höherprozentige dicke Sirupe herstellen kann. Man kann auch Methyl- oder Aethylalkohol zusetzen und mit den Alkylestern der Ameisensäure oder dem Essigsäuremethylester auch andere Lösungsmittel anwenden. S.

Französisches Patent Nr. 425 933. Ch. C. [illegible]. Spinntopf zum Spinnen künstlicher Seide. Der Spinntopf besteht aus Ebonit oder einem anderen leichten, von Säuren nicht angreifbaren Stoffe und ist durch eine Metalleinlage, z. B. aus Aluminium, verstärkt. Der Deckel des Spinntopfes ist am Rande mit Bohrungen versehen, in denen Kugeln liegen, die durch Federn nach außen gedrückt werden. Die Kugeln greifen in eine Nut am Rande des Spinntopfes und halten dadurch den Deckel fest. S.

Amerikanisches Patent Nr. 988 424. C. [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. Auf dem Umfange eines Glasstabes, der durch Hitze erweicht ist, werden in der Richtung der Achse des Glasstabes feine Metalldrähte eingeschmolzen. Der Stab mit den Drähten wird dann in feine Scheiben zerschnitten, die in geeigneten Fassungen eingeschmolzen werden. Dann wird durch Säuren das Metall aufgelöst. Man erhält auf diese Weise sehr gleichmäßige Spinnöffnungen. S

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b).

Amerikanisches Patent Nr. 988 295. Alexander Adamson in Akron (Ohio). Vulkanisierpresse. Die Vulkanisierformen werden in dem Kessel 1 zwischen dem Deckel 2 und einer Preßplatte 3 gepreßt, die durch den im Zylinder 4 beweglichen Kolben 5 mittels Druckwasser gehoben wird. Der Deckel 2 besitzt außen am Rande Vorsprünge 6, welche durch Lücken voneinander getrennt sind, denen Vorsprünge 7 entsprechen, die an dem Ansatzstück 8 der Kesselflansches 9 sitzen. Liegen die Vorsprünge 7 in den Lücken, zwischen den Vorsprüngen 6, dann läßt sich der Deckel etwa durch Anheben des Kolbens 5 in die gestrichelt gezeichnete Stellung heben, in welcher die Formen entnommen werden können. Bringt man dagegen den Deckel in dieser Stellung bis auf den Kesselflansch und dreht ihn dann um ein Geringes, dann liegen die Vorsprünge 6 unter den Vorsprüngen 7 und letztere bilden die beim Pressen erforderlichen Widerlager. H

Amerikanisches Patent Nr. 988 416. John A. Anderson in Bridgeport (Connecticut). Maschine zum Schneiden von Kautschukschläuchen. Auf einer in Lagern 2 sich drehenden hohlen Welle 3 sitzt eine Scheibe 1, an der zwei Messer 4 und 5 verschiebbar sind. Die Verschiebung der Messer wird durch Hebel 6 bewirkt, die einerseits an den Messerhaltern angreifen, andererseits Rollen 9 tragen, die auf einer auf der Welle 3 verschiebbaren Muffe 10 laufen. Wird die Muffe durch Hebel 11, welche von

Digitized by Google

Hubscheiben auf einer der Welle 2 parallelen Welle angetrieben werden, verschoben, dann entfernen sich die Rollen 9 und der Walze 3 oder nähern sich ihr und dementsprechend werden die Messer 4 und 5 gegen den Kautschukkörper 12 bewegt oder von ihm entfernt. Die Anordnung der Hebel 8 ist so getroffen, daß das eine Messer 4, welches eine sehr dünne Schneide besitzt, vor dem stärkeren Messer 5 schneidet. Eine mittels Hebel 13 angetriebene Klemmvorrichtung 14

hält den Kautschuk während des Schneidens der Messer fest und wird dann gelöst, so daß eine Verschiebung des Kautschuks um die Scheibenstärke erfolgen kann. Hierzu dient eine Klemme 15, welche hin und her verschoben wird und bei der Bewegung auf die Scheibe 1 hin den Kautschuk mitnimmt, bei umgekehrter Bewegung aber losläßt.

Wirtschaftliche Rundschau.

Linoleum-Industrie. In den Jahren 1907 bis 1910 betrug die Ausfuhr der deutschen Linoleum-Industrie:

	1907	1908	1909	1910
Menge (in Doppelzentnern)	125871	113825	125070	157231
Wert (in Tausend Mark)	4636	7482	6084	10480

Im Jahre 1910 hatte also die Ausfuhr die stattliche Höhe von etwa elf Millionen Mark erreicht. — Im Jahre 1911 trat ein Rückgang ein, wie aus dem Vergleich der ersten fünf Monate (Januar bis Mai) hervorgeht; es wurden in den ersten fünf Monaten ausgeführt:

	1909	1910	1911
Menge (in Doppelzentnern)	51320	66663	62061
Wert (in Mark)	3390	4698	4663

Nach den einzelnen Positionen (unter Ausschluß von Tapeten, Linkrusta etc.) gliederte sich in den fünf ersten Jahresmonaten die Linoleum-Ausfuhr der Menge (in Doppelzentnern) nach wie folgt:

	1910	1911
Fußbodenbelag in der Masse einfarbig unbedruckt	14739	20412
„ „ „ „ bedruckt	5905	4722
„ „ „ mehrfarbig	39119	36517

Das Nachlassen der Ausfuhr im Jahre 1911 kommt im Verkehr mit fast allen wichtigeren Absatzgebieten zum Ausdruck, lediglich nach der Schweiz nahm der Export zu. Abnehmer der Ausfuhr sind — mit Ausnahme der Vereinigten Staaten — nur europäische Länder. — Eine deutsche Linoleum-Konvention soll in Berlin abgeschlossen werden als das letzte Glied in der Kette erfolgreicher Verhandlungen, durch die sich die deutsche Linoleum-Industrie in Bezug auf Preise und Absatzgebiete vor schädlichen Kämpfen schützte. Diese Bewegung begann etwa im Jahre 1909, als sich die Linoleum-Druckfabriken zu einer losen Preiskonvention zusammenschlossen. Diese Vereinbarung war um so bemerkenswerter, als es sich bei der Druckware um den billigsten Artikel handelte. Dem Vorgehen der Linoleum-Druckfabriken folgten bald die anderen Fabriken, allerdings zuerst in der Form, daß sie den Druckern ihre Zustimmung [illegible], sich an ihren Beratungen beteiligten, aber keine bindenden Erklärungen abgaben. Hierbei kamen besonders die Firmen in Frage, welche die Marken „Uni" und „Granit" herstellten. Nunmehr soll der in der Zwischenzeit gegründete Verband Deutscher Linoleumfabriken in der erwähnten Konvention umgebaut werden. In der deutschen Linoleum-Industrie erhofft man von der Konvention gute Erfolge, umsomehr als es gelungen ist, mit den englischen Fabriken zu einer vollständigen Einigung in Bezug auf die Absatzgebiete usw. zu gelangen. Die deutschen Fabriken machten demgegenüber den englischen Fabriken ähnliche Konzessionen, so daß jetzt in Deutschland kein Faden englischen Linoleums auf dem Markt ist.

Kunstseidenzoll. Die Krefelder Handelskammer hat in ihrer Sitzung vom 8. Juli d. J. gegen die beantragte Erhöhung des Kunstseidenzolles Stellung genommen mit besonderem Hinweis auf den zunehmenden Kunstseideverbrauch in Krefeld. Während die Krefelder Stoff-Fabrikanten im Jahre 1904 7650 kg Kunstseide verarbeiteten, wurden im Jahre 1910 bereits 30251 kg verbraucht, und im laufenden Jahre wird dieser Verbrauch nach dem Urteil Fachkundiger auf weit über das Doppelte der Menge von 1910 voraussichtlich hinaufschnellen. Hauptsächlich findet die Kunstseide für Krawattenstoffe, Futterstoffe, Stoffbänder für undichte Gewebe und auch in der Posamentierbranche in Krefeld Verwendung. Ungefähr die Hälfte der mit Kunstseide hergestellten Fabrikate wird nach dem Auslande abgesetzt. Um so weniger darf dieser Rohstoff mit einem höheren Zoll belastet werden, weil sonst die Konkurrenzfähigkeit der deutschen Gewebe auf dem Auslandsmarkt aufs äußerste bedroht sein würde. Gegenüber den Hunderten von Betrieben, die in Deutschland auf die Kunstseide als Rohstoff angewiesen sind, kommen nur ganz wenige nach dem Nitrozellulose-Verfahren fabrizierende Kunstseide-Fabriken in Betracht, die einen erhöhten Zoll wünschen. Da auch die geringere Rentabilität dieser Fabriken in den letzten Jahren wohl zumeist auf die veraltete Art ihres Verfahrens zurückzuführen ist, während andere Kunstseide-Fabriken auch die des Auslands glänzend prosperieren, so liegt kein Anlaß vor, dem Antrage auf Erhöhung des Kunstseide-Zolles zuzustimmen, im Gegenteil muß diesem Verlangen im Interesse unserer Seidenweberei aufs äußerste entgegengetreten werden.

Textilose G. m. b. H. In Berlin wurde eine Gesellschaft gegründet zwecks Ausbeutung und Verwertung des Verfahrens, aus Papier mit oder ohne Auflage von Textilfasern Garne und Gewebe herzustellen. Das Stammkapital beträgt Mk 500000, Geschäftsführer ist Kaufmann Robert [illegible] in Berlin.

Berliner Neuheiten in Knöpfen. („[illegible]".) Den breitesten Raum auf dem Knopf-Markt nehmen Zelluloid- und Galalith-Knöpfe ein. Die für Mäntel bestimmt sind, halbgroß, mit Ösen [illegible] gemusterte Zelluloid-Knöpfe mit dunklem Rand, vorherrschend in grau, oliv und braun, bevorzugt sind Bombé- und Schüsselformen, selbst auch Metallformen bis zur Größe von sechs Zentimetern im Durchmesser. — Sowohl in Zelluloid wie Galalith sieht man sehr gute Imitationen von Steinnuß, Horn und Büffel.

Von der Lage der Kunststoffe-Industrie am Berliner Platze (Nachdr. verb.). In Kokosspeisefetten ist der Absatz günstig, doch ist der Nutzen für die Fabriken nur mäßig, da die wichtigsten Rohmaterialien einen Preisstand erreicht haben, wie nie zuvor. Immer mehr und mehr richtet sich der Geschmack des verbrauchenden Publikums auf „Pflanzenmargarine" und diejenigen Fabrikanten, welche früher nur animalische Produkte verarbeiteten, sind inzwischen durch die Gestaltung der Verhältnisse gezwungen worden, sich der herrschenden Geschmacksrichtung mehr und mehr anzupassen. Ein großer Teil der bedeutenderen Margarinefabriken hat in den letzten Jahren die Fabrikation von Kokosbutter und Palmbutter selbst in die Hand genommen, um dadurch eine zuverlässigere gleichmäßig feine Ware zu erhalten, weil das Höchsterreichbare an Qualität für die Margarinefabriken von großer Wichtigkeit ist. Eine Förderung ist der Branche dadurch zu Teil geworden, daß vom 1. April ab bis Ende September, also während der Sommermonate, Margarine auf der Bahn eilgutmäßig zu den Sätzen für gewöhnliches Stückgut gefahren wird. Wie bedeutend der Konsum in Pflanzenmargarine überhaupt in ganz Deutschland zugenommen hat, geht auch aus den Einfuhrziffern hervor. Im Jahre 1909 wurden 1121578 Doppelzentner Kopra und 2301474 Doppelzentner Palmkerne eingeführt. Im Jahre 1910 waren es 1659885 Doppelzentner Kopra und 2121687 Doppelzentner Palmkerne. Es ist unzweifelhaft, daß die sichere und feste Lage des Terpentinölmarktes die Folge amerikanischer Trustbewegungen ist, die sich für die Produzenten und Exporteure äußerst lohnend gestaltet haben. Die riesige Zunahme von Terpentinöl-Ersatzmitteln vermochte dieser Preissteigerung keinen Abbruch zu tun. Alle Terpentinöl verarbeitenden Industrien, insbesondere die Lackindustrie, leiden schwer unter dieser Teuerung. Eine Preisabschwächung dürfte erst zu gewärtigen sein, wenn andere dem amerikanischen Terpentinöl ebenbürtige Provenienzen in reichlichem Maße auf den Markt kommen. Nach englischen Berichten hat die japanische Regierung staatlicherseits die Gewinnung von Terpentinöl auf der Insel Sachalin in großem Maßstabe in die Wege geleitet. Russisches Terpentinöl verhält sich in ruhiger aber stetiger Marktlage und konnte ebenfalls aus der Steigerung der Preise der übrigen Terpentinöle profitieren. Es gelangt auch viel finnländisches, schwedisches und norwegisches Terpentinöl zur Verarbeitung, welches aus der Zelluloseindustrie als Nebenprodukt gewonnen wird und in gereinigtem Zustande in Bezug auf den Geruch dem russischen Terpentinöl überlegen ist.

Harz als Nebenprodukt der Terpentinöldestillation ist dem Terpentinöl im Preise gefolgt und hat Preise erreicht, die man früher nie gekannt hat. Der hohe Leinölpreis hat das Geschäft in Leinölfirnis sehr beeinflußt und zu einer außerordentlichen Verringerung des Verbrauchs von reinem Leinölfirnis geführt, dagegen sind Firnis-Ersatzprodukte wie die Pilze aus der Erde geschossen und werden in immensen Mengen verarbeitet. Während aber die Ersatzstoffe für Terpentinöl zum Teil fast vollwertig zu nennen sind, kann man dies von den Firnis-Ersatzprodukten nicht sagen, die fast alle Harzölharzlacke verdünnt mit Mineralöl darstellen. Die Mineralölraffinerien und Benzinfabriken haben denn auch in einem derartigen Umfange zu tun, daß sie stellenweise nicht imstande sind, den Bedarf prompt zu decken. Die Spiritusindustrie arbeitet unter günstigeren Verhältnissen und kann die Fertigfabrikate mit Nutzen absetzen.

Die Erzeugung der zahlreichen Abkömmlinge des Steinkohlentheers bezw. des Benzols, Naphthalins und Anthracens, welche die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von künstlichen Farbstoffen und Sprengstoffen, sowie einer Reihe von pharmazeutischen und photographisch-chemischen Präparaten bilden, hat erheblich zugenommen. In gleicher Weise hat sich die Herstellung der künstlichen Farbstoffe wesentlich gesteigert, die immer mehr die in der Färberei verwendeten natürlichen Farbstoffe aus Pflanzen verdrängen.

Digitized by Google

Die günstige Entwicklung in der Zelluloidbranche ist in weiterem Fortschreiten begriffen. Die Fabriken sind durchgängig gut beschäftigt und werden auch in den sonst stillen Sommermonaten in diesem Jahre ihren Betrieb in vollem Umfange aufrecht erhalten können, da viele Aufträge vorliegen. Leider stehen die erzielten Erfolge noch immer nicht in dem wünschenswerten Einklang mit der aufgewendeten Mühe. Die gedrückten Preise lassen sich nicht anders als durch die fortgesetzt anwachsende Konkurrenz erklären, so daß man in verschiedenen Kreisen bereits an eine Syndikatsbildung gedacht hat. Die Anregung hierzu hat der Umstand gegeben, daß die meisten aus Zelluloid hergestellten Artikel eine Preiserhöhung ohne Schmälerung des Umsatzes nicht ertragen können.

Die Kunstseide hat in den letzten Jahren den Absatz und somit auch die Preisbildung der Naturseiden in hohem Grade beeinflußt. Die großen Zentren der Besatzindustrie, wie das Wuppertal und das sächsische Erzgebirge, verarbeiten fast ausschließlich Kunstseide. Auch die Maschinenstickerei hat sich in den letzten Jahren dieses Artikels mit Erfolg bemächtigt, und die Stoffindustrie ist auf dem besten Wege, ihn zunächst gemischt mit anderen Garnsorten zu verwenden. Wenn man nun bedenkt, daß die jetzt in Europa bestehenden Kunstseidefabriken etwa sechs Millionen Kilogramm produzieren, so ist leicht zu ersehen, daß dies nicht ohne Einfluß auf die Preisbildung der Naturseiden sein kann. Nicht zu verkennen ist aber auch, und dadurch wird ein gewisser Ausgleich herbeigeführt, daß das Auftreten der Kunstseide veredelnd auf die Spinnerei der Naturseiden gewirkt hat, denn es werden bedeutend weniger grobe Grègen, sogenannte Native-Gespinste, in dem fernen Osten hergestellt, wogegen die dann hierfür verwendeten Kokons zu besten Sorten und à l'Européenne versponnen werden. Momentan ist eine Ueberproduktion in Kunstseide zu konstatieren, die Preise sind denn auch in der Tat beträchtlich gefallen. Fand die Kunstseide anfänglich hauptsächlich in der Besatz- und Posamentenfabrikation Aufnahme, so hat sie sich nach und nach ein Feld nach dem andern erobert und wird in der mechanischen Stickerei, der Tücherbranche, für Luftstickereien, Spitzen, Krawatten, Möbel- und Dekorationsstoffe, Kragenschoner, Strohhüte, Häkeleien usw., als für Bedarfsartikel, die sonst lohnende Partien in natürlichen Seiden stellten, verwendet. Die Färbpreise für Seide hat man ununterbrochen bemüht herunterzudrücken, und es bedarf äußerster Anstrengungen, um sie einigermaßen zu behaupten. Die Versuche, die Färbpreise auf eine den horrenden Betriebskosten angemessene Höhe zu bringen, sind von vornherein aussichtslos, und das Verlangen nach den höchsten Leistungen der Farbtechnik schließt durchaus nicht immer die Bereitwilligkeit ein, höhere Löhne dafür zu zahlen. Tatsächlich steigern sich die Anforderungen an die Farben andauernd, und es werden die Echtheits-Eigenschaften nach allen Richtungen hin bedingt. Selbstverständlich befindet sich die Berliner Seidenfärberei auf solcher Stufe des Könnens, daß sie alle Ansprüche zu erfüllen vermag, daher sie auch aus weitester Ferne Zuspruch erhält. Die Schwarzfärberei hat weniger zu tun, da für wichtige Artikel, die früher nur in natürlichen Seiden effektuiert wurden, jetzt Kunstseiden herangezogen werden. Da die Kunstseidefabrikanten es in erster Linie mit auf die Bedarfsdeckung der Stickereibranche abgesehen haben, so spielt sich in ihr ein erbitterter Kampf zwischen dem natürlichen und dem künstlichen Seidenprodukt ab. Der Bedarf stellt sich ja auch immer noch mit stattlichen Partien in Filoflosse ein, doch gewinnt Kunstseide stetig an Boden, dringt also in diesem Gebiete rascher vor, als angenommen wurde.

Die Tendenz für Kunstwolle und Kunstwollestoffe ist eine recht feste. Die Preise weisen kleine Steigerungen auf, die Umsätze würden aber noch bedeutendere sein, wenn die Entwicklung der Strickgarnbranche nicht bei weitem hinter der der Kammgarnbranche zurückgeblieben wäre.

Die wesentliche Preissteigerung der Rohmaterialien für die Linoleumindustrie, besonders des Leinöls, die mehr als 100 Prozent beträgt, hat die Fabriken gezwungen, die Verkaufspreise für Linoleum heraufzusetzen. Neben der Bildung des Verbandes der deutschen Linoleumfabriken hat sich auch ein Zusammenschluß der Händler notwendig gemacht, um den Angeboten zu Schleuderpreisen bei Submissionen und sonstigen Verkäufen entgegenzuwirken. Der Absatz an Linoleum ist im allgemeinen befriedigend. Auch die Wiederverkäufer haben durchweg gute oder wenigstens befriedigende Ergebnisse zu verzeichnen, da die steigenden Preise ihnen einen größeren Gewinn auf ihre Lagerbestände und die noch zu alten Preisen getätigten Abschlüsse einbrachten. Die Detaillisten haben infolge der Stabilität der Preisverhältnisse keine Mühe, bessere Preise zu erzielen. Der Export ist befriedigend; die Ausfuhr von Linoleum hat zugenommen. Die Steigerung wird zum Teil auf die internationale Preisvereinbarung zurückgeführt, welche seitens der deutschen Fabriken mit den gleichartigen ausländischen Unternehmungen getroffen worden ist. Nur das Geschäft nach Nordamerika leidet seit einem halben Jahre.

In der Gummiwarenbranche sind die Preise für Rohgummi in der weniger sicher gewordenen Kalkulation wohl gestiegen, aber Nachrichten aus den gummierzeugenden Distrikten und Kolonien haben stark darauf gewirkt, daß die Spekulation nach der Hausseperiode endlich einmal in vernünftigen Bahnen einlenkt. Es ist besser als bisher gelungen, beim kaufenden Publikum höhere Preise durchzusetzen, da die übrigen Hauptbedarfsartikel der Kautschukwarenfabrikation, Kohlen, Benzin, Gewebe, bedeutenden Schwankungen nicht ausgesetzt sind. Die Fabriken sind ausreichend beschäftigt; ihre Aufgabe ist es, von dem Publikum Preise zu erzielen, die gegen die Willkür der Rohgummi-Spekulanten und die Ungewißheiten in den Geschäftsverhältnissen der Vereinigten Staaten von Amerika schützen, von welcher Seite die Branche schon wiederholt in der unliebsamsten Weise überrascht worden ist. Rußland ist aufnahmefähiger geworden, zeigt sich aber wenigstens in den Kreisen des Kleinhandels und Gewerbes finanziell noch nicht stark genug. Nach Frankreich wird mehr als früher ausgeführt. Bemerkenswert ist, daß auch in wirtschaftlich jungen Ländern die Kautschukwarenfabrikation immer mehr Eingang findet. So ist z. B. die Kautschukindustrie nach Japan in vier Jahren auf das Dreifache gewachsen und hat im Jahre 1910 bereits eine Höhe von über 3 Millionen Mark erreicht. Das für die Herstellung der so beliebten Transparentgummiwaren nötige Material, welches im Gegensatz zu dem Urwaldkautschuk aus Plantagen herstammt und in bester Qualität aus Ceylon kommt, konnte zwar bei der langsam aber stetig sich entwickelnden Plantagenwirtschaft in ziemlich genügender Menge herangeschafft werden, ist aber auch der allgemeinen Gummihausse in seinen Notierungen gefolgt. Guttapercha hat die 30 Prozent Aufschlag erreicht. Die Elberfelder Farbenfabriken, welche das geheime Verfahren der Herstellung künstlichen Kautschuks erworben haben, können noch nicht mit dem Produkt konkurrieren, da unter Umständen es noch Jahre dauern kann, das betreffende Verfahren so zu verbilligen, daß die künstliche Herstellung des Kautschuks lohnend wird. Noch erwähnt muß werden, daß nicht nur Gummischwämme trotz der hohen Preise gut abgesetzt werden, sondern daß auch die Gummischwamm-Abfallstücke ein begehrtes Objekt bilden. Der Gummischwamm hat nach und nach den Naturschwamm zum Teil verdrängt. Gummischwämme haben sich aber auch das gesamte Gebiet der Körperpflege erobert. Plattfußeinlagen, Ballenentferner, Einlegesohlen und viele andere Artikel zur Kranken- und Schönheitspflege werden heute daraus hergestellt. Ein nicht zu unterschätzender Faktor ist die zu einer ungeahnten Ausdehnung gelangte Mode des Tragens von Gummiabsätzen, von welchen eine einzige Firma im letzten Jahre für etwa zwei Millionen Mark fabrizierte. Berechnet man danach die Produktion der vielen mehr oder minder bedeutenden Betriebe und fügt noch die Ziffern des Imports von englischen Fabrikaten hinzu, so dürfte die Schätzung, daß seit April 1909 bis jetzt in Deutschland für etwa 4 bis 6 Millionen Mark Gummiabsätze verbraucht wurden, annähernd zutreffend sein. Dabei muß erwähnt werden, daß diese Mode erst im Entstehen begriffen ist und täglich eine weitere Steigerung erfährt.

Die Perlmutterknopfindustrie ist der Galalithindustrie unterlegen, denn sämtliche Fabrikationsbetriebe der Perlmutterbranche haben sich der Kunstmasse Galalith derart bemächtigt, daß Artikel aus Perlmutter nur in geringen Mengen hergestellt werden. Denn der Mode in englischen Stoffen bildet in der Tat der Galalithartikel in seinen mannigfachen Variationen ein ergiebiges Feld für die Fabrikanten, um hier wirklich Neues und den Stoffen Anpassendes zu schaffen. Die Hauptabnehmerin für die Berliner Fabrikanten, die Berliner Damenkonfektion, unterstützte auch die Branche, indem sie den Galalithartikel viel für ihre Fabrikate in Anwendung brachte. Da außerdem die Mode der langen Mäntel herrscht, so werden nicht allein viel, sondern auch große Knöpfe gebraucht, und so kommt es, daß die Knopfindustrie ziemlich gut beschäftigt und der Absatz bei annehmbaren Preisen groß ist.

Sudermann.

Oktroi auf Wachstuch und Linoleum in Elsaß-Lothringen. Artikel 5 des Paragraphen 7 des Vertrages zwischen dem Norddeutschen Bunde, Bayern, Württemberg, Baden und Hessen, die Fortsetzung des Zoll- und Handelsvereins betreffend, vom 8. Juli 1867 lautet: „Die Erhebung von Abgaben für Rechnung von Kommunen oder Korporationen, sei es durch Zuschläge zu den Staatssteuern oder für sich bestehend, soll nur für Gegenstände, die zur örtlichen Konsumtion bestimmt sind, bewilligt werden. Zu den zur örtlichen Konsumtion bestimmten Gegenständen, von welchen hiernach die Erhebung einer Abgabe für Rechnung von Kommunen oder Korporationen allein stattfinden dürfen, sind allgemein zu rechnen: Bier, Essig, Malz, Obstwein und die der Mahl- und Schlachtsteuer unterliegenden Erzeugnisse, ferner Brennmaterialien, Marktviktualien und Fourage. Sollten in einem oder dem anderen Orte auch noch von anderen als den vorstehend genannten Gegenständen Abgaben erhoben werden, so soll die Erhebung der letzteren zwar einstweilen fortbestehen können, die betreffenden Regierungen werden es sich jedoch angelegen sein lassen, solche Abgaben bei der ersten passenden Gelegenheit zu beseitigen. Ueber den Erfolg der diesbezüglichen Bemühungen wird dem Bundesrat des Zollvereins von Zeit zu Zeit Mitteilung gemacht werden." Diese Bestimmung ist als Artikel 40 in die Verfassung des Reiches übergegangen.

Paragraph 4 des Gesetzes, betreffend die Einführung der Verfassung des Deutschen Reiches in Elsaß-Lothringen vom 25. Juni 1873 bestimmt: „Die Beschränkungen, welche die Erhebung von Abgaben für Rechnung von Kommunen nach Artikel 5 des Zollvereinigungsvertrages vom 8. Juli 1867 unterliegt, finden auf die in Elsaß-Lothringen bestehenden Bestimmungen über den Oktroi „bis auf weiteres" keine Anwendung."

Paragraph 13 des Zolltarifgesetzes vom 25. December 1902 schreibt vor, daß für Rechnung von Kommunen oder Korporationen vom 1. April 1910 ab Abgaben auf Getreide, Hülsenfrüchte, Mehl und andere Mühlenfabrikate, desgleichen auf Backwaren, Vieh, Fleisch, Fleischwaren und Fett nicht erhoben werden dürfen.

Digitized by Google

In Elsaß-Lothringen liegen also die Verhältnisse heute so, daß zwar Paragraph 13 des Zolltarifgesetzes vom 25. Dezember 1902 Wirksamkeit hat, dagegen nicht die Beschränkung des Artikel 5 Paragraph 7 des Zollvereinigungsvertrages vom 8. Juli 1867. Allerdings soll dieser Ausnahmezustand nur „bis auf weiteres" zu Recht bestehen. Der Abgeordnete Kaempf (Präsident des deutschen Handelstages und der Ältesten der Kaufmannschaft von Berlin) führte hierzu im Deutschen Reichstage in der Sitzung vom 1. April d. J. folgendes aus: „Dieses „bis auf weiteres" hat nun bereits 30 Jahre gedauert, und es fragt sich, ob einer der hier Anwesenden erleben wird, daß die Konsequenz aus den Worten „bis auf weiteres" gezogen wird, wenn nicht doch im allgemeinen die Aufmerksamkeit auf diese Verhältnisse gelenkt wird."

Die Einnahmen aus dem Oktroi haben im Rechnungsjahre 1907 in Elsaß-Lothringen über 4 Millionen Mark betragen, eine Summe, die sich durch das Inkrafttreten des Paragraphen 13 des Zolltarifgesetzes um vielleicht 2 bis 3 Millionen Mark verringert haben mag, wobei auf der anderen Seite aber wieder zu berücksichtigen ist, daß seit dem 1. April 1910 auch wieder eine ganze Reihe neuer Erzeugnisse mit dem Oktroi belegt worden ist. Dieses Oktroi gelangt gegenwärtig in rund 35 Gemeinden Elsaß-Lothringens zur Erhebung. Die Stadt Metz hat sich z. B. einen kleinen Zolltarif für sich gemacht. Hier umfaßte der Oktroitarif am 1. April 1910 41 Positionen gegenüber nur 19 vor diesem Zeitpunkte.

Um nun diese Einnahmen, die infolge des Inkrafttretens des Paragraphen 13 des Zolltarifgesetzes kleiner geworden waren, wieder zu erweitern, sind eine Reihe von Städten in Elsaß-Lothringen dazu übergegangen, Abgaben von allen möglichen fertigen Gebrauchsgegenständen, die dem allgemeinen Handel dienen, zu erheben. Für uns kommt in Elsaß-Lothringen ein Oktroi auf Wachstuch und Linoleum in Frage.

Der Abgeordnete Kaempf wies in seiner vorbezeichneten Rede weiter darauf hin, daß der Gedanke des Gesetzgebers doch der gewesen sei, daß dieses Oktroi allmählich in Elsaß-Lothringen abgebaut werden sollte, daß es allmählich ganz aufhören sollte, und daß es den Städten auch in Elsaß-Lothringen nicht gestattet sein sollte, neu ihrerseits Binnenzölle einzuführen. Unter anderem wurde auch darauf hingewiesen, daß nach Paragraph 4 des Vereinszollgesetzes vom 1. Juli 1869 Binnenzölle, sowohl des Staates als auch der Kommunen und Privaten, unzulässig sind. „Ich glaube, diese Angelegenheit bedarf einer reiflichen Erwägung. Die Art, wie dieses Oktroi in Elsaß-Lothringen ausgebaut ist, ist schädlich für die allgemeinen Interessen der Industrie Deutschlands, und wenn diese Verhältnisse bestehen bleiben, dann kehren wir in der Tat innerhalb des Deutschen Reiches zu den Zuständen zurück, die vor 1818 bestanden haben. Ich meine, derartige Binnenzölle sollten unter Schonung der Verhältnisse — auf die muß man ja Rücksicht nehmen — allmählich aufhören, und es sollte innerhalb des Deutschen Reiches — und dazu gehört auch Elsaß-Lothringen — nicht möglich sein, neue Binnenzölle zum Schaden der industriellen Verhältnisse des Deutschen Reiches einzuführen."

Hoffentlich wird die Erörterung dieser Angelegenheit im Reichstage auf fruchtbaren Boden fallen, so daß diese Sonderstellung Elsaß-Lothringens innerhalb des Deutschen Reiches bald ihr Ende erreicht haben wird. J. B.

Die **Kunstseidenfabrik Akt.-Ges. Sárvár** wurde am 22. Juni in Pest gegründet; das Aktienkapital von zwei Millionen Francs wurde von der Fabrique de soie artificielle in Tubize, welche die Fabrik in Sárvár käuflich an sich gebracht hat, voll eingezahlt. In die Direktion der neuen Gesellschaft wurden gewählt: Graf Gaston de Cunel, Graf Bondey d'Assen, Louis de Heule, Charles Libbrecht, Paul de la Pionie und Rechtsanwalt Dr. Julius Nagy.

Die Kautschuk-Gebiete am Amazonenstrom, Kautschuk und Kautschukgewinnung (Von Legat.-Rat Dr. [illegible].) Es ist bezeichnend für die stürmische Entwicklung der Kautschuk-Industrien, daß fast zur selben Zeit, wo das „weiche Gold" eine Rolle auf dem Weltmarkt zu spielen beginnt, auch schon die Sorge um die künftige Deckung des Bedarfs sich einstellt. Die Gründe für die ungeheure Steigerung des Kautschukverbrauchs liegen klar zutage. In erster Linie spielt der vor einem Jahrzehnt noch kaum geahnte Aufschwung des Automobilwesens eine Rolle, sodann die Ausbreitung der Elektrotechnik, die für ihre Kabel und Leitungen aller Art zu Isolierungszwecken riesiger Mengen von Kautschuk bedarf; weiterhin kommt die Verwendung zu Fußbodenbelag und dergleichen in Betracht, die neuerdings sehr in Mode ist, und schließlich darf man auch die im Dienste der noch jungen, aber mächtig aufstrebenden Luftschiffahrt zur Herstellung von Ballonhüllen benutzten Mengen nicht außer acht lassen. Der beste Kautschuk entstammt den Urwäldern des tropischen Südamerikas, insbesondere Brasiliens und Boliviens Urwäldern, deren Ausdehnung allerdings auf den ersten Blick eine unerschöpfliche Ernte zu versprechen scheint. Angesichts der großen Transportschwierigkeiten ist die Ausbeutung der Wälder aber vorderhand nur in der unmittelbaren Nähe der Wasseradern des Amazonas-Stromsystems möglich, und innerhalb dieser Region hat die auri sacra fames die Unternehmer in Verbindung mit dem tiefen Kulturstand der Arbeiter und dem völligen Mangel an Organisation zu einem so schonungslosen Raubbau geführt, daß die Furcht, wenn nicht vor einer derartigen Erschöpfung der Wälder, so doch vor einer Produktionsstockung nicht ganz der Berechtigung entbehrt, falls in der bisherigen Art weiter gewirtschaftet werden sollte. So hat man sich wohl in Voraussicht kommender Schwierigkeiten längst dem planmäßigen Anbau kautschukliefernder Bäume in andern Ländern zugewandt und die Hevea brasiliensis dort zu kultivieren begonnen. Heute wird auf Ceylon, in Hinterindien und Afrika Plantagengummi gewonnen und in nicht unerheblicher Menge zur Ausfuhr gebracht. Ueberdies sitzen die Chemiker in ihren Laboratorien und suchen den Stein der Weisen in Gestalt künstlichen Kautschuks aus ihren Retorten herauszudestillieren. Wie die Zeitungen berichten, scheinen diese Bestrebungen neuerdings auch von Erfolg zu sein; wenigstens sollen zwei Forscher, Dr. Hofmann in Elberfeld und Professor Dr. Harries in Kiel, ein Produkt erzeugt haben, das sich in nichts vom natürlichen Kautschuk unterscheidet und alle seine schätzenswerten Eigenschaften: Zähigkeit, Elastizität und Haltbarkeit besitzt. Plantagenbau und chemische Synthese rüsten sich also, an die Stelle der natürlichen Waldproduktion zu treten. Trotzdem dürfte der Amazonas noch manche Welle seines schmutzig-gelben Wassers in den blauen Atlantik senden, ehe er seine Stellung als Produktionszentrum der besten Gummisorte verloren haben wird, denn die Plantagen sind noch jung und die synthetische Herstellung kostet noch zu viel. Vorderhand sind jedenfalls die Interessenten in Nordbrasilien bestrebt, die Ergiebigkeit ihres Gebiets mit allen Mitteln zu fördern, und offenbar mit Erfolg, da allein aus Manáos in diesem Jahre etwa 20 000 Tonnen Kautschuk exportiert werden dürften. Im Jahre 1905 belief sich der Gesamtexport der beiden großen Verschiffungsplätze am Amazonas auf ungefähr 31 500 Tonnen, wovon 16 250 auf Manáos, 15 250 auf Pará entfielen. Manáos hat also seine Leistung in fünf Jahren um etwa 30 Prozent zu erhöhen vermocht, und Pará, dessen diesmalige Ausfuhr dem Verfasser allerdings noch nicht bekannt ist, wird nach den Erfahrungen früherer Jahre kaum zurückstehen.

Schon seit langem rangiert Kautschuk unter den Ausfuhrartikeln Brasiliens an zweiter Stelle. Im Werte wird er nur noch vom Kaffee übertroffen, doch hat sich der Abstand zwischen beiden schon so verringert, daß die braunen Bohnen ihren früheren entscheidenden Einfluß auf die Gestaltung der brasilischen Handelsbilanz jetzt mit dem Kautschuk teilen müssen. Einen Aufschwung nahm die Kautschukerzeugung übrigens vor allem durch die Angliederung des berühmten oder berüchtigten Acre-Gebietes an Brasilien, da die ungeheuren Acre-Wälder besonderen Reichtum an gummiführenden Pflanzen aufweisen. Finden sich die Mittel und Wege, die schon flüchtig erwähnte Transportfrage auch für die weiter von den Flußufern gelegenen Gegenden nur einigermaßen günstig zu lösen und vor allem genügend Arbeitskräfte zu beschaffen, so kann man dem Pará-Gummi, wie das vom Amazonas stammende Produkt ohne Rücksicht auf den speziellen Verschiffungshafen kurz genannt wird, noch lange die Beherrschung des Weltmarktes in Aussicht stellen. Die Aussichten der Kautschukgeschäfte lagen wohl kaum je so günstig wie jetzt; von 6 s 5 1/2 d im vorigen Jahre stieg der Preis bis auf 12 s 6 d das englische Pfund; er ist allerdings in letzter Zeit wieder stark gefallen, wobei jedoch die Spekulation ihre Hand im Spiele hat, so daß man hierin wohl nur eine vorübergehende Erscheinung des Marktes zu sehen braucht. Im großen und ganzen erfreut sich der Artikel einer hohen Bewertung, und das entspricht dem natürlichen Verhältnis von Angebot und Nachfrage. Wenn nun der Leser die Reise nicht scheut, soll er uns in der Folge auf einer kurzen Informationsfahrt in die Heimat des Kautschuks begleiten.

Wir befinden uns im Lagerraum eines der großen Exporthäuser von Manáos. Draußen brennt die Tropensonne, deren furchtbare Reflexwirkung die umsichtige Stadtverwaltung durch ein Verbot des weißen Tünchens der Häuser nur mangelhaft zu beseitigen vermag. Der Europäer aber kann an sich selbst der weißen Tünche nicht entraten, falls er nicht vor Hitze umkommen will; er kleidet sich also in blendendes Linnen und schützt dafür die Augen mit schwarzen Gläsern, während den Schädel ein breitkrempiger Panama bedeckt. Im übrigen meidet der Weiße, bis die Sonne am Spätnachmittag einen gewissen Tiefstand erreicht hat, die Straßen nach Möglichkeit und überläßt sie lieber den schmierigen Sprößlingen der Eingeborenen als Tummelplatz oder den häßlichen, schwarzen Aasgeiern mit den nackten Hälsen und kahlen Köpfen, Urubus genannt, die emsig damit beschäftigt sind, sämtliche Müllhaufen der Umgegend zu visitieren und sich um die Abfälle des Fleischmarktes zu balgen.

Im Innern unseres Hauses aber herrscht reges Leben. An der einen Wand des Lagerraums häuft sich ein Stapel schmutzig-schwarzer Klumpen, teils von der Form einer unregelmäßigen Kugel, teils von der eines runden Kuchens oder Käses und etwa von der doppelten Größe eines Fußballes: Kautschukballen, Planchas, die kürzlich mit einem von den obern Nebenflüssen des Amazonas zurückkehrenden Dampfer angelangt sind. Ein stämmiger schwarzer Kerl, dessen nackter Oberkörper aus allen Poren Schweiß treibt, schleppt gerade einen solchen Klumpen herbei; er grinst vor Vergnügen, so daß die blanken Zähne wie eine helle Mauer zwischen den wulstigen Lippen stehen, und in seinem ganzen Mienenspiel verrät sich bereits die Absicht, einen Streich zu spielen. Plötzlich faßt er den Riesenspielball und wirft ihn mit aller Macht in den Raum; in tollen Sprüngen saust die elastische Masse über die Diele und fährt einer Gruppe Farbiger zwischen die langen, dünnen Beine, daß alle unter Lachen und mit einigen saftigen Bemerkungen an die Adresse des Uebeltäters nur so auseinanderstieben. Dann aber bereitet der Kapataz, der Aufseher, dem Unfug ein Ende. Die Plancha wird auf eine Kiste gehoben, zwei Leute stellen sich einander gegenüber und schlagen von beiden Seiten je einen mächtigen eisernen Haken in die Kautschukmasse

Digitized by Google

während ein dritter mit einem scharfen [illegible] geraden Messer zwischen die Haken einen tiefen, weit ins Innerste des Kuchens reichenden Schnitt zieht; dann zerren jene beiden aus Leibeskräften an den Hälften, um dem Aufnehmer einen Einblick auf die nun sich darbietenden Schnittflächen und damit seine Beurteilung der Reinheit und sonstigen Beschaffenheit der Ware zu ermöglichen. Ein Wink des gestrengen Sachverständigen, der Ball ist klassifiziert, wird fortgenommen und ein anderer kommt an die Reihe. Die untersuchte Ware nimmt bald ihren Weg in den Frachtraum eines Hamburg-Amerika- oder einer Booth Line-Dampfers und einige Monate später gleitet das Negerspielzeug als Autopneu zum Kummer aller ehrsamen Droschkenkutscher über die Hauptstraße irgend einer europäischen Kapitale.

Wir aber wenden uns von Manaos zunächst stromaufwärts, um erst einmal die Herkunft der Ware kennen zu lernen. Kautschuk ist die geronnene Milch einiger Euphorbiaceen, und zwar kommen im Amazonasgebiet namentlich drei Bäume in Betracht, die Seringa, die Maniçoba und die Mangabeira, von denen die Seringa die bei weitem beste Ware liefert, den Paragummi erster Klasse. Man darf sich aber den Gummiwald nicht als einen zusammenhängenden Bestand zahlreicher gleichartiger Bäume denken, wie etwa einen deutschen Buchen- oder Eichenwald. Vielmehr ragt nur hier und da ein vereinzelter Gummibaum aus dem Urwald heraus, den zahlreiche fremde Arten von Palmen und Schlinggewächse, riesige Kakteen und stachliches Unterholz von seinen nächsten Kameraden trennen.

Bei Sonnenaufgang erhebt sich der Gummisammler, der Seringuero, ergreift sein Waldmesser, nimmt einen Vorrat kleiner Blechbecher mit und bahnt sich langsam einen Weg durch jene Wildnis. Blaue Schmetterlinge von Handgröße flattern im Halbdunkel des dichten Laubes zwischen roten und gelben Blüten auf und ab, oben über den Wipfeln kreischen bunte grüne Papageien, [illegible] schwingt sich eine Gruppe von [illegible] von Zweig zu Zweig und zwischen den niederen Sträuchern im Boden gleitet eine [illegible] raschelnd dahin. Schließlich hat der Sepayo, so heißt der Indianermischling vom Amazonas, sich zum Seringabaum durchgearbeitet, dessen glänzende Blätter er schon von weitem erspähte. Jetzt schneidet er etwa in Schulterhöhe die Rinde mit dem Messer leicht an, die der weiße milchige Saft heraus quillt, und befestigt dann mit etwas klebriger Erde unmittelbar unter der Schnittwunde einen der mitgebrachten Blechgefäße, so daß der Saft hineinfließen kann. Ist der Baum von einiger Stärke, so bringt er noch einen oder zwei andere Schnitte an, dann sucht der Sepayo sich einen neuen Stamm und verfährt so der Reihe nach, bis er den letzten Baum an dem für den Tag zu bearbeitenden Bezirk angezapft hat. Damit ist das Vormittagspensum erledigt. Dann kehrt er zur Hütte zurück, nimmt sein frugales Mahl, das bestehend aus etwas Charke getrocknetem Salzfleisch und Farina, Mandiokamehl, schlürft seinen Mate und wirft sich in die Hängematte, um die heißen Stunden des Tages zu verdämmern. Nachmittags beginnt das Sammeln. Der Arbeiter macht nochmals die früh durchmessene Strecke ab und gießt den Inhalt der inzwischen angefüllten Becher in ein größeres Behältnis, meist irgend eine alte Petroleumkanne, eine Kalebasse oder irgend dergleichen. Was an den Rändern der Becher klebt, wird ebenso wie der aus den Schnittlöchern sitzende oder an der Rinde hinabgelaufene Saft sorgfältig abgekratzt und gleichfalls verwendet. Der rohe Gummisaft muß aus Gründen der Haltbarkeit sofort zum Gerinnen gebracht werden. Man setzt hierbei den Milchsaft einem Rauche aus, der durch langsames Verbrennen ganz bestimmter Nüsse, die Früchte der Urucury-Palme erzeugt wird, derart, daß man den Saft auf einer Art hölzerner Schaufel in dem entsteigenden Rauch auf und ab hin und her bewegt, bis er sich auf beiden Seiten der Schaufel gleichmäßig verteilt hat und eine zusammenhängende Schicht um das Schaufelblatt bildet. Ist die eine Schicht fertig und eingedickt, so gießt der Arbeiter ein neues Quantum Saft über die Schaufel und räuchert in derselben Weise wie vorher eine zweite, eine dritte Schicht und so weiter her. Schließlich hat der dunkle Kuchen, die Pélle, die genügende Größe, wird auf einer Seite aufgeschnitten, von der Schaufel genommen und zum Trocknen aufgehängt. Dann ist der Kautschuk reif für den Transport nach Manaos, wo wir ihn im Lagerraum des Ausfuhrhauses antrafen, wie er eben auf Herz und Nieren geprüft und klassifiziert wurde. Die Klassifikation richtet sich danach, von welchem Baume die einzelne Flasche stammt, von einem Seringa-, einer Maniçoba- oder Mangabeirabaum, ferner aber, wie bereits angedeutet, nach der Reinheit, denn je nach der beim Sammeln und Räuchern angewendeten Sorgfalt enthalten die einzelnen Ballen mehr oder weniger Beimengungen von Rinden- und Holzteilen, Erde und dergleichen und weisen, je gleichmäßiger das Gerinnen vor sich ging, eine um so einheitlichere Struktur und Elastizität auf. Die beste Sorte wird als fina, die mittlere als entre fina, die schlechteste als sernamby in den Handel gebracht. Zwischen ihnen finden sich noch eine ganze Anzahl kleinerer Unterscheidungsmerkmale, deren weitere Aufzählung wir aber hier wohl entraten dürfen. — Oben fand der Raubbau Erwähnung. Der liegt vor, wenn die Bäume zu oft angezapft werden, sei es, daß auf einmal zu viel Einschnitte gemacht werden, oder daß man die Operation in kurzen Zeitintervallen wiederholt. Dann vernichtet man die Pflanze im Stadium, wo man ihr den Lebenssaft gänzlich entzieht, während sie bei sachgemäßer Behandlung viele Jahre lang [illegible] und bis zu dreißig Jahren produziert. Noch schlimmer ist es, wenn die Bäume zur bequemeren Exploitierung ihres Saftes umgeschlagen werden; dies kommt zum Teil vor, um die [illegible] besonders ergiebigen Wurzeln zu erlangen, zum Teil aber ganz unnötiger und mutwilliger Weise und hiergegen kann nur durch Organisation und Erziehung der Arbeiter angekämpft werden, woran Unternehmer und Regierung Interesse bezeigen sollten.

Am Amazonas rekrutieren sich die Gummisammler zum größten Teil aus den Anwohnern des Stromes und seiner Zuflüsse, Indianern und Indianermischlingen aller Schattierungen, zum andern Teil sind es Zugewanderte aus den nordöstlichen Staaten Brasiliens, Ceará, Rio Grande do Norte und Parahyba. Fast alljährlich pflegt eine furchtbare Dürre mehrere Monate lang diese Staaten heimzusuchen und in ihrem Gefolge die Hungersnot. Dann wandern die armen abgezehrten Bewohner, deren Haar und Haut meist die Negerabstammung erkennen läßt, häufig auch die Spuren der holländischen Kolonialepoche Nordbrasiliens [illegible], zu Hunderten ins Amazonas-Becken aus und [illegible] und Pará mit Weib und recht viel Kindern. Ein Dampfer der Brasilianischen Lloyds führt sie flußauf und von jenen Hafenplätzen vertrauen sie sich auf langwierigen Kanoefahrten ins Innere, wo sie lohnende Arbeit finden oder den Tod. Denn der wenig widerstandsfähige Cearense unterliegt leicht den Gefahren des Urwalds; oft wälzt er sich schon bald nach seiner Ankunft [illegible] und mit geschwollenen Gliedern auf seinem elenden Lager, dahingerafft von der Geißel des Amazonas, dem furchtbaren Beriberi, oder die Malaria hat ihn mit Frost und Hitze gepackt, oder er [illegible] unter den Qualen des schwarzen Erbrechens bei vollem Bewußtsein, wie das gelbe Fieber sein Lebenslicht zerstört. Und wenn er der Tücke des Klimas entgeht, wenn er die Klauen der Onça — des brasilischen Jaguars, den der Volksmund auch Tiger nennt — vermeidet, wenn keine Yararaca oder sonstige Giftschlangen ihn vernichtet, kein Companheiro ihm im Streit und Rausch das Messer in den Leib rennt, kein Aufseher ihn zu Tode peitscht, so fällt er — wenn auch nicht körperlich, doch wirtschaftlich — immer dem grausamsten Raubtier der Erde zum Opfer, dem [illegible] weißen Mitmenschen, der ihm in Gestalt des Händlers entgegentritt. Diese Händler pflegen den Gummi, den sie später an den Exporteur verkaufen, nicht gegen bar zu erwerben, sondern einzutauschen — einzuhandeln — gegen alles, was Europa an bunter lockender Schundware hervorbringt: schreiend bedruckte Kattune von erstaunlicher Zerreißbarkeit, Bändchen, Fetzchen und Talmischmuck für die Frauen, blecherne Taschenmesser, quietschende Harmonikas und [illegible] Schießprügel für die Männer, freilich auch gegen gute Ware, aber dann zu horrenden Preisen und zu für den Käufer möglichst ungünstigen Gummikursen — denn wie sollte der arme Teufel in seiner Waldeinsamkeit wissen, wie man in Manaos und Pará die Borracha notiert? Farbenfreude, kindlicher Sinn, eine starke Neigung zu einfacher, rhythmischer Musik und eine gewisse naive Großmannssucht des Seringueiro, der in seiner sonst aufs denkbar [illegible] ausgestatteten Palmstrohhütte gern eine Nähmaschine [illegible] und Couplets aus dem Grammophon singen hört, kommen dem gewissenlosen Händler zu Hilfe. Übrigens beschränkt sich dieser nicht einmal darauf, dem selbständigen Sammler für ein Butterbrot seinen Gummi abzuluchsen; er verleitet auch häufig den im Dienste größerer Unternehmer Arbeitenden, sich am Gute seines Herrn zu vergreifen, und setzt ihn so der Rache des Geschädigten aus.

Nur wenige der Waldläufer kehren also nach monatelangen Strapazen zurück in die Heimat, [illegible] aber was gelangt in die Städte am Fluß, wo dann der geringe Rest des Verdienstes in gebranntem Wein und brennender Liebe umgesetzt wird, in den die Welt erobernden Kinos und beim Würfelspiel verloren wird. Denn Manaos und Pará sind Großstädte mit allen Vorzügen und Fehlern solcher. Manaos mit etwa 50000 Einwohnern ist es wenigstens im Verhältnis zu den sonstigen Ansiedlungen jener Gegend, und Pará sogar nach der Terminologie der europäischen Statistiker, da es über 100000 Einwohner zählt. Am Rio Pará, dem südlichen Ausfluß des mächtigen Amazonas, liegt die [illegible] Stadt in einer [illegible] Niederung, auf einer dem ringsum andrängenden Urwald mühsam abgerungenen Lichtung am Rande der Wildnis nur etwa einen Breitengrad südlich vom Äquator. Der Hafen ist Seeschiffen von größerem Tiefgang leider nur unter größten Schwierigkeiten zugänglich, wird jetzt ausgebaut. An seinen [illegible] entlang, und hinter der Uferstraße breitet sich die winkelige Altstadt aus mit ihren engen Gassen voll undefinierbarer Gerüche, in denen sich das geschäftliche Leben abspielt. Den äußeren Quartieren der Stadt dagegen verleihen breite gut gegliederte, von [illegible] Mangobäumen eingefaßte Alleen ein [illegible] Ansehen; dort finden sich freundliche Villen [illegible] portugiesischer Art mit Kacheln belegten Mauern, die nach jedem Regenguß [illegible] sauber gewaschen erscheinen. An einem weiten, mit [illegible] Platz erhebt sich das imposante, wenn auch meist in Reparatur befindliche und außer Betrieb gesetzte Theater; abends spielt eine Kapelle von farbigen, wie bunte Affen [illegible] Soldaten, und die Menge promeniert, nach des Tages Hitze Erfrischung suchend. Zwischen den Hauptstraßen erstrecken sich die kleinen Anwesen der Eingeborenen; an [illegible] nach Regen unergründlichen Wegen reiht sich Hütte an Hütte, jede mit einem ungepflegten Vorgärtchen versehen; die [illegible] aus Ziegeln hat der Eigentümer mit Kalk beworfen und mit schreienden Farben bemalt, unter denen eine schreckliche Art Himmelblau, das dem Reisenden [illegible] ganz unmöglich [illegible] bei der bloßen Betrachtung die Vorstellung einer starken Anilinvergiftung erweckt.

Ein eigenartiges Leben entfaltet sich in diesen Ranchos, wo jugendliche Mütter umgeben von einer großen Reihe von Spröß-

Digitized by Google

lingen, die Wirtschaft abwechselnd mit alten runzligen, entsetzlich häßlichen Hexen führen. Die verschiedenartige Färbung der Rangen läßt sofort auf einen heitern Wechsel im Liebesleben der Hausherrinnen und die reiche Auswahl beschäftigungsloser Jünglinge, die mit der unvermeidlichen Zigarette im Munde an den baufälligen Gartenmauern herumlungern, erhöht die Wahrscheinlichkeit jener Vermutung. Den einigermaßen wohlhabenden Paraenser charakterisiert, daß ihm körperlich und geistig — Paris näher liegt als seine eigene Bundeshauptstadt Rio de Janeiro; erreicht er doch, dank seiner gegen Europa vorgeschobenen Ecke des südamerikanischen Kontinents das französische Dorado aller Brasilier in der Tat in derselben Zeit und auf bessern Schiffen, auch bequemer als Rio. So zeichnet ihn denn auch ein gewisser Grad oft recht äußerlicher Kultur aus, die sich aber in jedem Falle mit großer Liebenswürdigkeit und Höflichkeit paart.

In vielen Zügen entspricht dieser flüchtigen Skizze von Pará auch dem Bilde, das Manaos bietet, die rund tausend Kilometer flußauf am Rio Negro kurz oberhalb von dessen Einmündung in den Amazonenstrom erbaute Hauptstadt des Staates Amazonas; nur ist Manaos jünger und daher einerseits unfertiger, andererseits moderner. Zu einer Zeit, als man sich in Pará noch mit elenden Maultier-Tramways behalf — wenn der Verfasser nicht irrt, sind diese inzwischen abgeschafft — fuhr durch die selbst im Geschäftsviertel geräumig angelegten Straßen von Manaos bereits eine elektrische Bahn. Freilich führt diese auch gleich bis in den Urwald hinein, legt ganze Kilometer Wegestrecken zurück, an denen sich dann eine einzige Hütte zeigt und erst in Zukunft vielleicht ein Villenviertel entstehen mag. Solche tropischen Gebilde wie die Ortschaften an jenem äquatorialen Strome, die ebenso rasch aus der Erde schießen, wie seinerzeit die kalifornischen Goldzentren, sind eben einmal reich an Kontrasten! Einen wesentlichen Vorteil vor Pará muß man in der höheren, freien Lage von Manaos erblicken, das auf festem, hügeligem Boden, dem letzten Ausläufer des Hochlandes von Guyana steht. Auf dem höchsten Punkte des Ortes krönen ein luxuriös aussehendes Theater und ein üppiger Justizpalast das zum Hafen sich präsentierende Stadtviertel. Von beiden Gebäuden wird allerdings behauptet, daß die wirklichen Baukosten weit hinter den gebuchten und vom Staate gezahlten Beträgen zurückstehen; über den Verbleib des Restes schweigt des Sängers Höflichkeit: die alte Misere in allen Kreolenstaaten, die so reich sein könnten, wenn nicht allzuviel edles Metall einen unrechten Weg nähme!

Was nun das Verhältnis der beiden rivalisierenden Gummimetropolen zueinander betrifft, so gebührt hinsichtlich der kommerziellen Wichtigkeit vorläufig noch Pará der Vorrang. Ob es Manaos gelingen wird, dem näher an Europa gelegenen und in unmittelbarer telegraphischer Verbindung mit der alten Welt stehenden Hafen am Atlantik den Rang abzulaufen, ist eine Frage, über die die Meinungen der Kenner auseinandergehen. Bisher litt Manaos sehr unter der schlechten Arbeit des Flußkabels, dessen Versagen den Ort häufig von der Welt abschnitt und alle geschäftlichen Kalkulationen erschwerte. Gelingt es nicht, trotz des hinderlichen Urwaldes eine Ueberlandleitung am Flußufer herzustellen, so wird vielleicht die drahtlose Telegraphie die Lösung des Problems bringen, und dann dürfte die Aussicht für Manaos steigen. Heutzutage leben wohl 95, vielleicht mehr Prozent der Bevölkerung im ganzen Gebiete des Amazonenstromes direkt oder indirekt vom Gummi; auch die Staaten Pará und Amazonas, die im Gummiausfuhrzoll die bei weitem ergiebigste, fast die einzige Quelle ihrer Einnahmen finden. Die Steigerung des Gummiverbrauchs der Erde hat das ganze Gebiet hoch gebracht, ihm eine Bedeutung für den Weltmarkt verschafft, aber es auch in einer Hinsicht zu wirtschaftlichem Stillstande verurteilt; denn noch stecken jene Länder industriell in den Kinderschuhen, weil der Industrie eben alle Arbeitskräfte durch die Gummigewinnung und den Gummihandel entzogen werden. Hierin liegt eine große Schwierigkeit für die weitere Entwicklung der Amazonasregion. Da Europäer unter jenen Breiten körperlicher Arbeit im Freien auf die Dauer nicht gewachsen sind, die Einfuhr frischer Negermassen aus Afrika aber aus vielen Gründen unerwünscht erscheint, kommt vielleicht späterhin einmal die Heranziehung von Ostasiaten zur Lösung der Arbeiterfrage in Betracht. Indessen hier eröffnen sich neue schwierige Probleme, deren Erörterung über die Grenzen dieser Abhandlung hinausführen würde. (Aus der Paraguay-Rundschau.)

Gesetze und Verordnungen.

Anleitung zur Verhütung von Bränden in Zelluloidwaren-Betrieben. (Empfohlen vom Verband deutscher Zelluloidindustrieller.) 1. In größeren Betrieben müssen unbedingt zwei Ausgänge nach verschiedenen Treppenhäusern sein. In kleineren Betrieben und besonders in solchen mit nur einem Ausgang müssen zwischen den einzelnen Arbeitsstellen genügend breite Gänge zur ungehinderten Bewegung sein. 2. Es ist unbedingtes Erfordernis, daß Rohware getrennt von den Fabrik- und übrigen Lagerräumen aufbewahrt wird und zwar hinter eisernen oder mindestens blechbeschlagenen Türen, die mehr oder weniger feuersicher sind. 3. Die Abfälle dürfen auf keinen Fall innerhalb des Lokals aufbewahrt werden, sondern in völlig getrennt liegenden Räumen, möglichst in sicheren Bodenräumen. 4. Lagerräume für Rohzelluloid sollen möglichst gar nicht beleuchtet werden, höchstens durch elektrisches Licht. In letzterem Falle ist die Leitung vor Installation sachgemäß zu prüfen, ob die Drähte genügend isoliert und vor Kurzschluß geschützt sind. Das Betreten mit offenem Licht, gleichgültig welcher Art, ist unbedingt zu unterlassen. Im Notfall ist das Betreten mit einer elektrischen Handlampe statthaft. 5. Für Fabrikräume ist ebenfalls in erster Reihe elektrisches Licht zu empfehlen, in zweiter Reihe Gasglühlicht. Offene Gasflammen sind unbedingt zu vermeiden. Die Beleuchtungskörper jeder Art sollen nach Vorschrift vom Arbeitsplatz, an dem Zelluloid gearbeitet wird, entfernt sein. Bei Arbeiten, bei welchen Abfälle oder Späne durchfliegen können, sollen Schutzkappen auf die Zylinder gesetzt werden. 6. Das Anzünden von Flammen mit Streichhölzern ist unbedingt zu vermeiden. Der Anzünder soll außerhalb der Fabrik entzündet werden, wenn möglich aber ein elektrischer Anzünder verwendet werden. 7. In jedem Raume müssen nach Vorschrift genügende Wassereimer und Sandeimer gefüllt stehen. 8. Abfälle müssen möglichst an die Arbeitsstelle konzentriert und nicht auseinandergetreten oder herumgestreut werden. Dieselben müssen einmal täglich zusammengefegt und aus dem Lokal gebracht werden, nachdem besonders bei Spänen alle ölhaltigen Lappen daraus entfernt sind, da bei ölhaltigen Lappen erfahrungsgemäß Selbstentzündung vorkommt. 9. Es empfiehlt sich, an die Arbeitsstellen Blechkasten mit Wasser zu stellen, in welche die Drehspäne fallen. 10. Maschinen und Wände sind öfter von den Fasern der Polierscheiben zu säubern. 11. Benzin, Azeton, Petroleum, Spiritus, Lack sowie alle feuergefährlichen Flüssigkeiten sind unter Verschluß zu halten und nur durch eine zuverlässige Person in möglichst kleinem Quantum auszugeben. 12. Sofern Fabrikanten Heimindustrielle beschäftigen, sollen sie diese auf die Feuergefährlichkeit des Zelluloid aufmerksam machen und zu größter Vorsicht anhalten. 13. Das Personal ist nach Möglichkeit zu informieren, was es bei eventueller Feuersgefahr zu tun hat. 14. Häuser, wo sich Wohnungen befinden, sind für Zelluloidbetriebe durchaus ungeeignet und verboten. 15. Rauchen ist überall durch Anschlag zu verbieten.

Verhalten bei Bränden. (Spezialinformation des Verbandes deutscher Zelluloidindustrieller.) Beim Ausbrechen von Feuer hat jeder in der Nähe befindliche Arbeiter die Verpflichtung, das Feuer durch Wasser oder Sand im Entstehen zu löschen. Alle anderen Arbeiter oder Arbeiterinnen müssen sofort die vom Feuer gefährdeten Räume verlassen ohne Rücksicht auf ihre Kleider usw., da dieselben gegen Feuer versichert sind. In jedem Betrieb sind einige Arbeiter zu instruieren, die bei Ausbruch eines Feuers die Fenster zu öffnen, die Hydranten in Tätigkeit zu setzen und die Eimer mit Wasser und Sand zum Löschen zu benutzen sind. Zur Ruhe und Besonnenheit wird jeder ermahnt.

Technische Notizen.

Dehnbare Gummigegenstände zu lackieren. Ein elastischer, nicht brechender Lack besteht nach der „Techn. Rundschau" aus 3 Teilen Kolophonium, 3 Teilen venezianischem Terpentin, 3 Teilen Terpentinöl, 4 Teilen Sandarak, 12 Teilen Schellack und 4 Teilen 95% Alkohol. Das Kolophonium wird in dem Terpentinöl, Schellack und Sandarak im Alkohol gelöst, die Kolophoniumlösung in der Wärme. Nachdem alles gelöst ist, werden die beiden Lösungen zusammengegeben und das venezianische Terpentin unter gelinder Erwärmung dazu, und dann wird die Flüssigkeit filtriert. Die Farbstoffe, die zum Zwecke der Färbung zugesetzt werden sollen, müssen vorher in Alkohol angerieben werden. Man kann außer Lampenruß, Zinkweiß, Lithopone, Ultramarinblau, Pariserblau, Chromgelb, Zinnober, Chromgrün usw. dazu verwenden. Ob nun die Elastizität dieser Lacke ihrem Zwecke entspricht, hängt davon ab, in welchem Grade der Gummi sich ausdehnen muß. Bei allzu großer Ausdehnung des Gummis wird natürlich, weil der Lack doch immerhin kein Kautschuk ist, eine Zerreißung der Lackschicht erfolgen, und es werden sich Risse einstellen, die solange ziemlich unsichtbar sind, als sich kein Schmutz zwischen sie setzt; später werden sie schwarz werden. Unter Umständen kann auch die Lackschicht bei allzu großer Volumenausdehnung abspringen, wenn ihre Elastizität dieser Volumenausdehnung nicht adäquat ist.

(Durch „Deutsche Drogistenzeitung".)

Zellitüberzug für Papierschilder.

Zellit	14 Teile
Azeton	20 „
Alkohol	13 „
Essigäther	49 „

Die fertige Lösung wird mit so viel Essigäther verdünnt, daß sie sich mit einem flachen weichen Borstenpinsel auftragen läßt. Das Auftragen muß ziemlich schnell und möglichst gleichmäßig geschehen, was nach einiger Uebung gelingt. Die Etiketten können 2 bis 3 Stunden nach dem Aufkleben oder auch später überzogen werden, aber nur einmal; dabei darf man die Zellitlösung nicht zu dünn machen. Der Pinsel muß sofort nach dem Gebrauch mit etwas Essigäther gereinigt werden. Zellit liefern die Elberfelder Farbenfabriken.

Dr. B. („Pharm. Zeitung".)

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch
hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem,
devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw.
sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem
Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Post), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin)
und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. August 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. [illegible] Bezugspreis [illegible] f. d. Deutsch. Reich u. Oesterr.-Ung. M. [illegible] Ausland M. [illegible] Einzelhefte [illegible] Pf. Anzeigenpreis 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusendungen f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München, [illegible]; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | I. Jahrgang Nr. 16

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren.[1]

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz.

Die Herstellung der künstlichen Seide ist heutzutage eine gelöste Aufgabe und es existieren bekanntlich 3 Hauptgruppen von künstlichen Seiden pflanzlicher Herkunft: 1. Die Nitrozellulose- oder Chardonnet-Seide, 2. die Paulysche, Glanzstoff- oder Kupferoxydammoniakseide, 3. die Viskoseseide.

Vom chemischen Standpunkte aus wurden diese verschiedenen Verfahren in einer Reihe von Zeitschriften so ausführlich beschrieben, daß wir hier von einer längeren Beschreibung absehen können und auf die vorhandene Literatur verweisen. Bezüglich der maschinellen Vorrichtungen, welche für die Erzeugung der Fäden in Anwendung gekommen sind, bestehen im Prinzip nur geringere Unterschiede, obschon die verschiedenen Fabrikanlagen in den letzten Jahren in ein neues Stadium getreten sind. Es dürfte immerhin interessant sein, die in der wissenschaftlichen und technischen Literatur zerstreuten Arbeiten so zusammenzustellen, daß man den Ueberblick einer ganzen Fabrikanlage gewinnt, über die Anordnung der einzelnen Räume zueinander und über den gesamten Arbeitsvorgang von der Baumwolle bis zum fertigen Glanzfaden unter Berücksichtigung der Temperaturen, Lösungsverhältnisse und Arbeitsvorschriften. Von den erwähnten drei Herstellungsprinzipien (Nitrozellulose, Kupferoxydammoniak und Viskose-Verfahren) scheint gegenwärtig das wichtigste das Kupferoxydammoniak-Verfahren zu sein, das wohl auch die einfachsten und sichersten Fabrik-Einrichtungen besitzt. Wir wollen uns hier mit der Entstehung der Kunstfäden im Großbetrieb nach dem Paulyschen oder Kupferoxyd-Verfahren befassen.

Die Fabrikation dieser Kunstseide kann in 3 Operationen eingeteilt werden:

I. Die Zubereitung der Zellulose-Lösung.
II. Die Verarbeitung der Lösungen zu Fäden, oder das Spinnen.
III. Das Waschen, Trocknen und Umwickeln der Fäden.

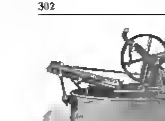
Unter Abschnitt I fallen: a) Das Abkochen und Bleichen der Baumwolle, b) die Herstellung von Kupferoxyd-Ammoniak, c) das Lösen der Baumwolle, d) das Behandeln der Lösung im Vakuum und die Filtration.

a) In den meisten Fabriken wird die zum Auflösen zubereitete Zellulose von einer Baumwoll-Bleicherei bezogen. (Lösungen von Holzstoffzellulose finden bis jetzt nur beim Viskoseverfahren Anwendung.) Soll die zu lösende Baumwolle in der Fabrik zubereitet werden, so verfährt man wie folgt: Der Rohstoff, bestehend aus vegetabilischen Fasern (Baumwolle oder Baumwollabfall) wird auf einer in der Baumwollmanufaktur angewandten Reinigungsmaschine von allem Staub und Unreinigkeiten möglichst befreit und kommt dann in den in Fig. 1 dargestellten Kochkessel B. Dieser Kochapparat besonderer Konstruktion ist oben durch das Rohr X, unten durch die Pumpe P und das Rohr TT mit einem Vorwärmer C verbunden. In diesem Kochkessel werden auf 100 kg eingetragene Baumwolle 1000 Liter einer Lösung beigegeben, die 30 kg Natriumkarbonat und 50 kg Aetznatron enthält. Die Baumwolle befindet sich im geschlossenen Behälter B zwischen gelochten Blechen und die auf ca. 119° C erhitzte Lauge wird durch die

Fig. 1.

---

[1] Vgl. J. Foltzer, La soie artificielle et sa fabrication.



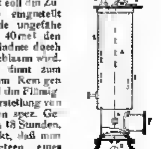


Fig. 2.

Pumpe P im Kreislauf unter einem Druck von ½—1 Atmosphären durch die Baumwolle durchgetrieben. Der Vorwärmer C, der mit einem Schlangenrohr versehen und mit der Dampfkesselanlage in Verbindung steht, erhält die Lösung auf konstanter Temperatur. Der Kochprozeß ist in 3½ Stunden beendet. Die Einwirkung der Lauge ist schneller, wenn das zu behandelnde Material anfangs einen Feuchtigkeitsgehalt von 10—15 % hat. Der Apparat ist mit Ventil und Manometer (y und z) versehen und der Kessel wird durch einen Deckel mit Schnellverschluß dampfdicht abgeschlossen. Eine Vorrichtung am Deckel treibt durch ein Umlaufrohr die sich über der Baumwolle und Lauge lagernde Luft ab. Durch R wird nach der Behandlung die Lauge abgelassen. Das gekochte Material wird dann durch die erwähnte Zirkulationseinrichtung im Kochapparat abgewässert und gelangt in eine Waschmaschine (Figur 2) mit federndem Grundwerk (Konstruktion **Krolft & Söhne**, Düren). Durch eine Transporteinrichtung wird darauf die Baumwolle in die **Bleicherei** befördert, wo sie in einer schwachen Chlorkalklösung oder elektrolyt. Bleichlauge 2½—3½ Stunden gebleicht wird, dann in der schon erwähnten Waschmaschine gründlich durchgewaschen, in einer Zentrifuge unter Zirkulation gesäuert, gewässert und zuletzt getrocknet. Von da gelangt die reine Zellulose in eine Zerkleinerungs- oder Zupfmaschine und ist zum Anlösen bereit.

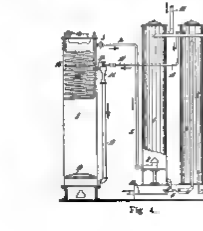
Es wurden auch schon andere Baumwollbehandlungsverfahren vorgeschlagen zur Gewinnung einer chemisch reinen, aufgeschlossenen Zellulose. So schreiben z. B. **Dr. Frommy** und **Joh. Urban**: „Unsere Versuche haben ergeben, daß die Zellulose in Form von entfetteter Baumwolle, ferner Hydrozellulose, wie solche z. B. nach den bekannten Girard'schen Methoden (Ber. d. Deut. chem. Ges. 9, S. 65) leicht erzeugt wird, der Einwirkung von direkten Lösungsmitteln wie Kupferoxydammoniak oder Chlorzink weit zugänglicher wird, d. h. daß die Lösung rasch und leicht erfolgt und bei Anwendung der entsprechenden Menge Kupfer und Ammoniak fast zu einem doppelt so hohen Prozentsatz ein somit führt, wenn die Zellulose einer vorgängigen energischen Behandlung mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln unterworfen wird. Als Bleichmittel können schwefligsaure Salze oder Chlor als Hypochlorit, in wässeriger Lösung in Anwendung kommen. Die Konzentration der Bleichmittel und die Dauer ihrer Einwirkung richtet sich in jedem Falle nach der besonderen Art des verwendeten Zellulosematerials. Während z. B. eine relativ schwache Bleiche bei Baumwolle bereits den gewünschten Effekt hervorruft, bedarf Ramiefaser einer kräftigeren Behandlung; noch höher prozentig muß die Bleichflüssigkeit bei Holzstoffzellulose sein, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Wird die Bleichung zu energisch vorgenommen, so entsteht beispielsweise bei dem Auflösen in Kupferoxydammoniak nicht mehr eine viskose Masse, sondern ein dünnflüssiges Produkt, welches zur technischen Weiterverarbeitung auf Kunstseide nicht mehr geeignet ist, indem es der nötigen Spinnbarkeit ermangelt und die Fäden von geringem Glanze und geringer Festigkeit liefert."

Später schlägt **De Bronnert** vor, die Zellulose durch Behandeln mit „**schwacher Alkalilösung**" zu entfetten, dann unter Vermeidung von Oxydation schwach zu bleichen, hierauf mit kalter konzentrierter Alkalilauge gründlich zu **mercerisieren**, schließlich mit kaltem Wasser zu waschen, abzuschleudern und dann sofort ohne vorheriges Trocknen in Kupferoxydammoniak von entsprechend hohem Kupfergehalt zur Lösung zu bringen.

Besonders zu erwähnen ist noch die kombinierte **Vorbereitungs-Koch- und Bleicheinrichtung** der Konstruktion **A. H. Kühn** in Leipzig. Dieses Verfahren — in der Zeitschrift „Kunststoffe" 1. Jahrgang Nr. 9, Seite 167 eingehend besprochen — hat in verschiedenen Kunstseidefabriken Anwendung gefunden. Die reine gebleichte Baumwollfaser soll 6 % Feuchtigkeit, 0,3 % Fett und 0,4 % Asche nicht überschreiten. Die nach dem **Kühn**schen Verfahren gebleichten amerik. Baumwollen sollen nur 0,10 % Asche und 0,11 % Fett aufweisen.

b) **Die Herstellung von Kupferoxyd-Ammoniak.** — Die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak wurde zuerst von **Schweitzer** festgestellt, dann hat **Despeissis** in seinem Franz. Patent 203741 (vom 9. 5. 1890) die Herstellung von Kunstseide aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen **ausführlich** beschrieben. Dieses Verfahren wurde einige Jahre später mit mehreren Verbesserungen von den **Ver. Glanzstoff-Fabriken** im Großbetrieb aufgenommen. Der zur industriellen Herstellung von Kupferoxydammoniak nötige Apparat ist durch die Fig. 3 angegeben. Er besteht aus einem 500—1000 Lit. enthaltenden hohen Reaktionsbehälter A, der mit Kupferspänen oder mit elektrolyt. Kupfer beschickt ist. Der zwischen den Kupferspänen bestehende Raum wird mit Ammoniakflüssigkeit von 18—22° Bé ausgefüllt und sollen die Kupferspäne dieser Flüssigkeit eine möglichst große Fläche bieten. Die Oxydation wird durch Einpressen von kalter Luft durch die Öffnung r hervorgerufen; diese so zugeführte Luft wird durch die ganze Flüssigkeit verteilt und dann durch das Rohr c abgelassen. Es wird nun so weiter gearbeitet, bis das Kupferoxydammoniak ein spez. Gewicht von ca. 1,004 erlangt hat. Der Zylinder A ist mit einem Doppelmantel E versehen, um durch Kühlen des Kupferoxydammoniakbehälters die durch chemische Reaktion erzeugte Wärme auf +4° C zu beschränken; auf einem Eintauch-Thermometer kann jederzeit die Temperatur der Flüssigkeit abgelesen werden. Die Stärke der Preßluft wird am besten durch Quecksilbermanometer angegeben und beträgt ca. 1—1½ Atmosphären. Nach einer Angabe von Wright soll die Zuleitung der Preßluft so eingestellt sein, daß in einer Stunde ungefähr ein Luftquantum gleich 40 mal den Flüssigkeitsinhalt des Zylinders durch den Reaktionsbehälter geblasen wird. Die obere Oeffnung B dient zum Füllen, die untere F zum Reinigen des Apparates. In D wird die Flüssigkeit abgelassen. Die Herstellung von Kupferoxydammoniak von spez. Gewicht 1,004 beansprucht ca. 18 Stunden. Wir haben jedoch bemerkt, daß man beim ersten Inbetriebsetzen eines Kupferoxydammoniak-Apparates, wenn das Kupfer noch nicht durch eine frühere Oxydation angegriffen wurde,

Fig. 3.



manchmal auch die doppelte Zeit in Anspruch nehmen muß. Allerdings ist es nicht nötig, die Preßluft volle 18 Stunden durch den Apparat zu leiten, und erzielt man dasselbe Resultat, wenn man z. B. auf fünf Arbeitsstunden die Preßluft für 1—1½ Stunden abstellt; die Temperatur der Flüssigkeit muß jedoch fortwährend auf +4° C erhalten bleiben.

Verbessert wurde diese Herstellungsmethode durch den Kupferoxydammoniakapparat der Kunstseidefabrik „Soie Nouvelle", A.-G. in Loewen (Belg.). Der Vorteil dieser Erfindung besteht darin, daß in den Reaktionsbehälter Druckluft eintritt, die mit Ammoniakgas gesättigt ist und zur Sättigung dieser Druckluft das Gas verwendet wird, welches nach Oxydation aus dem Reaktionsbehälter entweicht. Die Zeichnung 4 stellt eine Anordnung dieser Einrichtung dar. Der Reaktionsbehälter 1 ist oben mit einer Leitung 2 versehen, welche in den Kondensator 5 einmündet. Dieser ist ein mit Koks gefüllter Zylinder, der unten durch den Injektor 6 und das Rohr 7 mit dem Gefäß 8 verbunden ist, wobei das in das Gefäß 8 mündende Rohrende einen Zerstäuber bildet. Durch eine Leitung 17 ist der Kondensator 5 an einen mit Schwimmventil versehenen Behälter 21 angeschlossen, welcher durch einen Rohrstutzen 18 mit dem unteren Teil des Gefässes 8 verbunden ist.

Die Einrichtung wirkt in folgender Weise. Die Preßluft wird durch die Leitung 10 und den Injektor 11 aus dem Gefäß 8 entnommen, während die in dem Reaktionsbehälter 1 enthaltene Flüssigkeit durch den Stutzen 12 in den Injektor tritt, und das aus Luft, Ammoniak und Wasser bestehende Gemisch durch das Rohr 13 unter dem Rost 14 eintritt, im Behälter 1 hochsteigt, und die Reaktion, die durch den Kreislauf der Flüssigkeit beschleunigt wird, in bekannter Weise erfolgt. Das Gemisch von austretender Luft und Ammoniak gelangt durch das Rohr 2 und die Klappe 4 in den Kondensator 5, dessen Koks durch das Rohr 17 mit Wasser benetzt wird. Das Wasser sättigt sich nach und nach mit Ammoniak, sammelt sich unten im Kondensator und wird durch Injektor 6 und Rohr 7 in das Gefäß 8 gefördert. In dem Gefäß 8 wird die so erzeugte Ammoniakflüssigkeit zerstäubt und rieselt als feiner Regen dem durch das Rohr 9 eingeführten Strom frischer Preßluft entgegen, die sich mit Ammoniak sättigt und dem Reaktionsbehälter 1 von neuem zugeführt wird, so daß das bei 3 entweichende Ammoniak beständig wieder zur Benützung kommt. In 21 findet die Kondensation des Ammoniakgases statt. — Das nach den zwei vorerwähnten Verfahren hergestellte Kupferoxydammoniak löst reine Zellulose bis zu 8% und geben die Lösungen einen sehr guten Kunstfaden.

Fig. 4.

Es ist jedoch bei der Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösung zur Gewinnung von künstlichen Zelluloseprodukten wünschenswert, daß die Lösung möglichst wenig Ammoniak enthält, weil dieses schädlich auf die Eigenschaften der erstellten Produkte einwirkt und später wieder aus diesen entfernt werden muß. Die Gegenwart einer bestimmten Menge Ammoniak in der Lösung ist aber notwendig, um Kupfer und Zellulose überhaupt in Lösung zu erhalten; andererseits steigt die Fähigkeit der Kupferoxydammoniaklösung, Zellulose zu lösen, mit dem Kupfergehalt derselben. Es ist also zweckmäßig, die auf bekannte Weise im Reaktionsbehälter hergestellte Kupferoxydammoniaklösung an Kupfer möglichst anzureichern, ohne dabei ihren Ammoniakgehalt zu vermehren. Der naheliegendste Weg zu diesem Zweck wäre nun der, daß man der Lösung einfach mehr Kupferoxydhydrat zusetzte; allein letzteres ist in dieser Lösung nur in geringem Grade löslich und bleibt zum größten Teil ungelöst, wenn man es der fertigen Kupferoxydammoniaklösung zusetzt. Dieses Anreichern an Kupfer scheint sich jedoch nur dann mit Erfolg durchführen zu lassen, wenn man einen Umweg einschlägt, d. h. die Bereitung des anzureichernden Hydrates innerhalb der Lösung vornimmt, in welchem Falle sich das Hydrat ohne Schwierigkeit der Lösung einverleibt. Zu diesem Zweck wird in der Weise verfahren, daß man der anzureichernden Lösung Kupfersulfat und eine äquivalente Menge Alkali, beide in wässeriger Lösung, zusetzt. Hierbei entsteht nach bekannter Reaktion Alkalisulfat und frisches Kupferoxydhydrat. Letzteres löst sich momentan in der Kupferoxydammoniaklösung und bewirkt auf diese Weise die gewollte Anreicherung. — Um eine hochkonzentrierte Zelluloselösung und aus ihr feste Produkte von einwandfreier Konsistenz und schönem Aussehen zu erhalten, verfahre man z. B. wie folgt: 50 Teile Kupferoxydammoniak (spez. Gewicht 1,000—1,004) und 17 Teile einer wässerigen Kupfersulfatlösung (27 gr pro Liter Wasser) werden gemischt und in einem Rührwerk durchgearbeitet, dann werden 16 Teile 15%ige Natronlauge zugesetzt und nach kurzem Rühren auf 800 Liter dieser Mischung ungefähr 107 kg trockene gelockerte Zellulose beigegeben, die sich in 12 bis 15 Stunden löst.

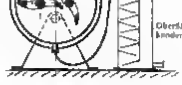
Es sind noch mehrere Verfahren bekannt, nach denen Kupferoxydammoniakzelluloselösungen dadurch hergestellt werden, daß man Kupfersulfat in Gegenwart der entsprechenden Menge Alkali mit Ammoniaklösung in Verbindung bringt und die so gewonnene Flüssigkeit zum Lösen von Zellulose verwendet. (Ueber die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen hat Dr. **Sedlaczek** in der Nr. 5 der Zeitschrift „Kunststoffe" geschrieben.)

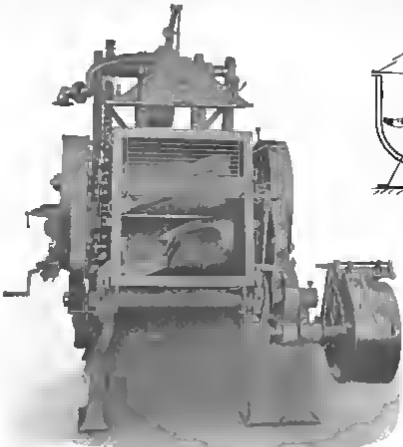
Die zum Teil mit Kupfersulfat hergestellten Zelluloselösungen enthalten meist weniger Ammoniak auf ein gegebenes Quantum Flüssigkeit als dies bei den bekannten Rührern mit Reaktionskolonnen der Fall ist. Dieser Ammoniakgehalt der Lösung ist aus dem Grunde wichtig, weil gefunden wurde, daß überschüssiges Ammoniak ein graues, minderwertiges Produkt ergibt. — Bekanntlich nimmt die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak mit steigender Temperatur ab, oder es nimmt vielmehr die Zersetzung der Zellulose in obiger Lösung mit steigender Temperatur zu, und ist es zweckmäßig, nicht nur die Reaktionsapparate, sondern auch die Lösungsgefässe möglichst kühl zu halten (+4—6° C).

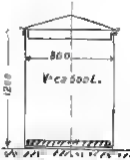
c) **Das Lösen der Zellulose.** Nach Dr. **Pauly** enthält Kupferoxydammoniakflüssigkeit 15 g Kupfer und etwa das Zehnfache an Ammoniakgas im Liter und in einer solchen Flüssigkeit löst man 45 g Zellulose oder mehr. — Die vollständige Lösung erfordert nach den ersten Versuchen von Dr. **Pauly** ca. 8 Tage.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google







Ueber die Fabrikation von Zelluloid.

Von C. B.

(Fortsetzung)

Die Fabrikation des Zelluloids selbst soll gemäß dem Arbeitsgange, den die Nitrozellulose bei ihrer Umwandlung in Zelluloid durchmacht, behandelt werden. Dabei seien die veralteten Methoden vollkommen übergangen, da sie überall durch die nachstehend beschriebene verdrängt worden sind und höchstens ein historisches Interesse haben könnten.

Die Nitrozellulose, der Kampfer (bezw. dessen Ersatzmittel) sowie etwaige andere Zusatzmittel werden in einem besonderen Lagerraum aufbewahrt und gelangen von hier aus in die einzelnen Fabrikationssäle, ebenso hat der nichtverarbeitende eigene aus der Fabrikation sich ergebende und der etwa von den Fertigwarenfabriken gekaufte Abfall seine besondere Lagerstätte. Diese Lagerräume, welche sich direkt am Fabrikationsort befinden, enthalten oder sollen nur den Bedarf für 3—4 Tage enthalten, der täglich wieder zu ergänzen ist; es würde durch einen größeren Lagervorrat einmal die Gefahr beim Ausbrechen eines Brandes sehr erhöht werden, dann aber beim Brande durch Vernichtung eines großen Lagerbestandes der Fabrik ein Schaden verursacht werden, der sich durch die auch örtliche Herausverlegung der größeren Lagergebäude vermeiden läßt. Die Nitrozellulose und den Kampfer transportiert man aus der in der Regel ebenfalls abseits liegenden Nitrieranstalt in Blechfässern oder auch viereckigen, blechernen Transportgefäßen, wie sie Fig. 2 zeigt, die staubdicht verschließbar sein sollen, nach dem Lagerraum. Die runden Fässer verdienen ihrer Handlichkeit halber dabei den Vorzug. Schließen die Transport- bezw. Aufbewahrungsgefäße nicht ganz dicht, so ist es besonders bei warmer Außentemperatur vorteilhaft, sie zu verkleben, um ein zu schnelles Austrocknen der Nitrozellulose bezw. eine schnelle Verdunstung des Kampfers zu verhindern. Die Nitrozellulose gelangt aus dem Lagerraum mit Zugabe der jeweiligen Lösungsmittel in den Knetsaal. Die Konstruktion einer modernen, für die Fabrikation von Zelluloid besonders kräftig zu bauenden Knetmaschine sei hier durch eine schematische Handskizze (Fig. 3) und durch eine Photographie (Fig. 4) veranschaulicht. Das Fassungsvermögen des Troges schwankt zwischen 100 bis 1200 Liter. Der Deckel muß luftdicht verschließbar sein und erhält Anschluß an eine Absaugleitung, insbesondere bei Abfallknetmaschinen ist eine Absaugung des dem Abfall in Höhe von 20—30% zugesetzten Alkohols bezw. des bei dem Knetprozess sich bildenden Alkoholdampfes üblich. Der Knettrog ist heizbar, die Heizung geschieht durch Dampf von 3—5

Fig. 4. Knetmaschine.

Oberflächen-kondensator.

Fig. 3. Knetmaschine.

V = 200 bis 600 Liter
t = 50 bis 70° C.

800
1200
V = ca 500 L.

Fig. 2.
Faß für Kampfer und Nitrozellulose.

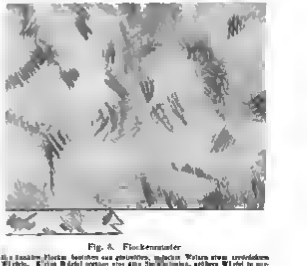
Atmosphären Spannung oder auch durch Heißwasser von 80—90° C. Die Dauer des Knetprozesses beträgt bei ein Gemisch von Nitrozellulose und Kampfer bezw. dessen Ersatzmittel 1 bis 2 Stunden, je nach der Größe der Beschickung, der Temperatur und der Lösungskraft des Ersatzmittels für den Kampfer. In der Knetmaschine verwandelt sich die vorher normalerweise dem Papier ähnliche Zellulose in eine gelblich durchscheinende, mit vielen kleinen Luftbläschen durchsetzte Masse, welcher im warmen Zustande eine erhebliche Klebrigkeit und Zähigkeit eigen ist. Das Färben des Zelluloids in der Knetmaschine ist natürlich möglich und erscheint gegenüber dem Färben auf den Walzen in mancher Beziehung sogar vorteilhaft. Doch erfordert das Reinigen der Maschine nachher sehr viel Sorgfalt und sehr viel Zeit, während die Walzen ohne größeren Arbeitsaufwand gereinigt werden können; man färbt das Zelluloid deshalb lieber auf den Walzen. Der Kraftbedarf einer Knetmaschine für das Kneten von Nitrozellulose schwankt selbstverständlich mit dem Gewicht der Knetmasse; für 100 bis 150 kg beträgt er 1,5 bis 2 PS. Dagegen steigt er um das Drei- bis Vierfache, falls trockene Abfälle geknetet werden, die bei dem starken Alkoholzusatz und der Temperatur von 80 bis 90° C sich schnell zu einer kompakten, zähen Masse zusammenballen, welche dem Durchgang der Knetflügel großen Widerstand entgegensetzt. Die Knetflügel werden meistens verzinnt, seltener vernickelt, die Wandungen des Troges der Knetmaschine erhalten dagegen einen Beschlag von 2½ bis 3 mm starkem Nickelblech. Die Spiritusabsaugung geschieht in der Weise, daß der Deckel der Knetmaschine an eine Vakuumleitung angeschlossen wird. Die abgesaugten Spiritusdämpfe werden dann in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; die von einer Knetung wiedergewonnene Spiritusmenge (ungefähr 75% Alkohol enthaltend) beträgt 4 bis 5 Liter. Es kommen hier somit bei umfangreicherer Abfallverarbeitung größere Werte in Frage, die die Errichtung einer Absaugeanlage unbedingt erforderlich machen. Der durchgeknetete Abfall wird zwecks seiner Reinigung mittels einer hydraulischen Presse durch ein Haarsieb gepreßt, welches alle fremden Bestandteile grober Natur zurückhält. Falls die Nitrozellulose nicht garantiert rein von sandigen und metallischen Bestandteilen ist, wird es vorteilhaft, dieselbe nochmals auf die vorher erwähnte Weise zu reinigen. Der Mehraufwand an Arbeitskosten macht sich dabei reichlich durch eine größere Ausbeute bezahlt. Der Preßdruck ist zur Beschleunigung des Reinigungsprozesses möglichst hoch zu wählen; er kann 50—75 kg pro qcm Sieb betragen, doch muß das Sieb vor eine Lochplatte gelegt werden, weil es sonst zerrissen würde. Sehr stark verunreinigtes Zelluloid unterzieht man einer Vorreinigung, indem man es zuerst durch eine Lochplatte mit etwa 2—3 mm großen Löchern oder durch ein grobes Sieb von starkem Draht drückt und dann das feine Sieb vorschaltet. Aus dem Knetsaale gelangt das Zelluloid nach erfolgter Reinigung in den Walzensaal, wo es weiterverarbeitet wird. Die Weiterverarbeitung besteht einerseits in der sogenannten Auswalzung der Knetmasse, welche gleichzeitig mit dem Farbprozeß stattfinden kann, andrerseits vereinigt man die Zelluloid auf den Walzen, d. h. man verarbeitet es zu einem bestimmten Muster. Die Walzen haben gleichen Durchmesser von etwa 40 bis 50 cm, jedoch ist die Umfangsgeschwindigkeit der einen Walze, der Reißwalze, 10 bis 15% größer als diejenige der andern Walze. Beide sind heizbar und können gleichzeitig durch eine Auslösevorrichtung stillgesetzt werden, welche durch einen Hand- und durch einen Fußhebel bei den nicht gerade seltenen vorkommenden Unfällen betätigt werden kann.

Bei dem Auswalzen wird das Zelluloid von den aus den Knetmaschinen bezw. aus der Siebpresse herrührenden kleinen Luftbläschen befreit und dann noch durch Verdampfung des überschüssigen Lösungsmittels gehärtet. Dadurch wird vermieden, daß sich später beim Pressen des Zelluloids zum Blocke Poren bilden, die die geschnittenen Platten oder Stäbe entwerten oder unverkäuflich machen. Wie es aus der Fig. 5 ersichtlich ist, wird der von den Walzen aufsteigende Alkoholdampf ebenfalls in eine Leitung abgesaugt. Das geschieht durch starke Ventilatoren oder entsprechend große Luftpumpen; der Alkoholdampf wird dann durch Kondensation in Oberflächen- oder Einspritzkondensatoren niedergeschlagen. Jedoch müssen gerade die Absaugevorrichtungen bei Walzwerken zweckentsprechend eingerichtet sein; die hier veranschaulichten dürften wegen der zu hohen Lage und der zu geringen Dimensionierung der Absaugtrichter einen großen Prozentsatz des verdampften Alkohols nicht absaugen.

Die Dauer des Auswalzens beträgt 1½—3 Stunden, Abfallzelluloid mit größerem Alkoholgehalt läuft unter Umständen auch 5 Stunden auf den Walzen, bis es die erlangte Konsistenz erhalten hat. Dabei spielen allerdings die verschiedenartigen Lösungsmittel, die sich in dem Abfallgemisch befinden können, auch ihre Rolle.

Die Herstellung der verschiedenartigen Imitationen erfordert neben großer Erfahrung des Betriebsleiters ein besonders eingearbeitetes Muster- und gutes Arbeiterpersonal. Es ist eine Hauptaufgabe des technischen Leiters, die Zeit für die Herstellung eines Musters, welches unter Umständen in Tausenden von Kilogramm fortlaufend geliefert wird, auf ein Minimum zu beschränken. Damit ist verbunden, daß man bei der Herstellung mit möglichst wenig Handgriffen und möglichst wenig Maschinen auskommt. Im allgemeinen muß man hinzu bemerken, daß in den Zellu-

Fig. 5. Walzwerke für die Nitrozellulose.



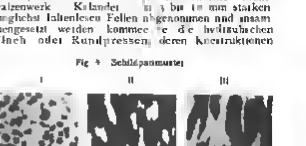


Fig. 6. Durch Pressdruck hergestellte Muster

Das Muster zeigt die für das Pressen charakteristischen Strömungslinien. Die hellen Stellen sind ungefärbte Zelluloidbrocken, welche zwischen die gewalzten Platten gelegt wurden.

loidfabriken der Begriff der modernen Arbeitsmethode, welcher eine systematische Arbeitseinteilung auf Grund einer genauen Zeitkontrolle der einzelnen Fabrikationsphasen erfordert, noch keinen Eingang gefunden hat. Einerseits wird die Konkurrenz in der Zelluloidindustrie noch nicht so drückend empfunden, andrerseits stehen die technischen Betriebsleiter noch hier wie früher in der Metallindustrie Organisationsfragen öfters passiv gegenüber. Es liegt das daran, daß der technische Betrieb selten von modern ausgebildeten technischen Kräften geleitet wird; entweder steht ein Chemiker ohne Ingenieurausbildung an seiner Spitze oder — der Betriebsleiter hat sich seine technische Vorbildung durch längere Tätigkeit in dem engen Rahmen seiner Fabrik erworben. Im letzteren Falle muß er sich ausschließlich auf seine „Erfahrungen" stützen, die nicht immer mit der notwendigen Erkenntnis verbunden sind. Es sind natürlich in bezug auf den Arbeitslohn und die Art der Löhnung — Akkord oder Zeitlöhnung — solche Muster am vorteilhaftesten, die ganz maschinell wie Muster Fig. 6, oder nur auf der Walze wie Muster Fig. 7 hergestellt werden. Muster, welche neben Walzen- und Pressenarbeiten noch verschiedenartige Handgriffe verlangen, werden natürlich am teuersten. Ein Beispiel hierfür bieten Schildpattmuster I—III Fig. 9, deren Herstellungsschwierigkeit auch dem Nichtfachmann ersichtlich sein dürfte. Die aus den einzelnen Musterstreifen oder Musterplatten zusammengesetzten mehrfarbigen Blöcke oder diejenigen einfarbigen Blöcke, welche von der Walze oder von einem Mehrwalzenwerk (Kalander) in 3 bis 10 mm starken möglichst faltenlosen Fellen abgenommen und zusammengesetzt werden, kommen in die hydraulischen Flach- oder Rundpressen, deren Konstruktionen

Fig. 7. Auf der Walze hergestellten Muster

Charakteristische Schichtung eines Walzmusters; die Strömungslinien der Presse fehlen, die hellen und dunklen Stellen sind [illegible] verteilt.

Fig. 8. Flockenmuster

Die dunklen Flocken bestehen aus [illegible], [illegible] Walzen etwas zerdrückten Würfeln. Kleine Würfel ergeben eine feine Sprenkelung, größere Würfel in entsprechender Farbe Flockenmuster usw.

Fig. 9. Schildpattmuster

I

II

III

Imperial [illegible], besonders in Japan u. China beliebt. Grundfarbe gelb, Flecken dunkelbraun mit kleinen braunen Rändern. Die Flecken haben Würfelform von 1—2 mm Kantenlänge.

Imperial [illegible], Farbe wie Nr. I. Die Flecken sind [illegible] Streifen.

Billiges französisches Schildpattmuster [illegible]. Die Flecken [illegible] [illegible] Würfeln [illegible] Presse [illegible] nach der Längsrichtung [illegible].

Fig. 10.

Hergestellt in [illegible] Zelluloidfabrik Newark, U. S. A. Helle Farbe [illegible], dunkle Farbe braun und [illegible] transparent. Beide Farben [illegible].

Fig. 11.

Auf der Wickelmaschine hergestellten 2-farbigen [illegible]. Die helle Farbe C [illegible], die dunkle [illegible].

Google

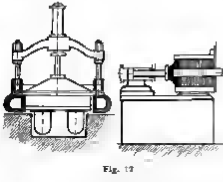


Fig. 12

durch die Skizzen der Fig. 12 und eine Photographie Fig. 13 veranschaulicht werden. Das Blockgewicht schwankt bei den Rundpressen von 120 bis 160 kg, bei den Flachpressen von 160 bis 250 kg, je nach der Länge des Rundblockes bzw. der Höhe des Flachblockes, da die andern Dimensionen gewöhnlich einheitlich gehalten werden.

In den Pressen verbleiben die Blöcke 15 bis 20 Stunden und werden dabei einer Temperatur von zirka 70° C und einem Drucke von 20 bis 30 kg pro qcm ausgesetzt. Da das Zelluloid bei dieser Temperatur ziemlich flüssig wird, ist es notwendig, daß die Pressen gut dicht schließen. Die Wandungen der Pressen und die Druckfläche des Preßkolbens erhalten vorteilhaft Nickelbelag, wenn man es nicht vorzieht, jeden Block in Zinn- oder Zinkfolien einzuwickeln. Statt dessen bestreicht man auch die Preßwandungen mit einer Mischung von Zinkweiß und dickflüssigen hochsiedenden Oelen oder mit einer solchen von Zinkweiß und Schmierseife. Jedoch stellen sich die drei letzteren und besonders die beiden letzten Methoden, da sie Veranlassung zur Bildung einer Emulsion geben, durch Erhöhung der Abfallziffer im Großbetriebe teurer als die Auskleidung der Wandungen mit Nickelplatten. Dieselbe erfüllt den Zweck, das sonst äußerst unangenehme Festkleben der Blöcke an die Preßwandungen zu verhindern, am besten. Die Rundblöcke werden auf einer Spindel gepreßt, die späterhin das Aufspannen des Blockes auf die Drehbank gestattet. Flachblöcke setzt man dagegen auf mit Nuten versehene Unterlegeplatten, die mit viereckigen Löchern an den Längsseiten versehen sind, in welche die Spannkloben des Tisches der Hobelmaschine hineinpassen. Das Pressen der Blöcke hat bei möglichst konstantem Druck zu erfolgen; größere Druckschwankungen ergeben in den allermeisten Fällen poröse Blöcke. Die notwendige Akkumulatorenanlage ist daher reichlich groß anzulegen, so daß z. B. bei gleichzeitigem Oeffnen von 3 bis 4 Pressen kein merkbarer Druckabfall entsteht. Der Preßdruck des Akkumulators ist 200—250 Atm.

Fig. 13

Die kleinen Pulsationen, welche von den Preßpumpen herrühren, sind bei dem Preßvorgang von gewissem Nutzen, die Blöcke werden dadurch in der Presse gewissermaßen zusammengehämmert, was ihre Entlüftung schneller befördert. Ist der Block starken Temperatur- oder Druckabfällen ausgesetzt gewesen, so kann sich der Uebelstand zeigen, daß sich die einzelnen Platten, Streifen oder Würfel, aus welchen er zusammengesetzt wurde, nicht miteinander verbunden haben, was dann bei der späteren Verarbeitung Bruchstellen ergibt. Doch kann dieses „Nichtverbinden" auch von Verunreinigungen herrühren; die Streifen können mit öligen oder fettigen Fingern angefaßt worden sein, ebenso kann Wellenschmiere von der Walze in das Zelluloid hineingeraten usw. Es ist somit bei der Fabrikation besonders aufmerksam auf peinliche Reinlichkeit zu achten, welche bei einem größeren Arbeiterpersonal nicht leicht zu erreichen ist. Die Heizung des in der Presse befindlichen Blockes dauert ca. 10 bis 12 Stunden. Es wird meistens so verfahren, daß die Presse zuerst etwa 1 bis 1½ Stunden geheizt wird, dann wird die Heizung 1½ Stunden abgestellt und so fort. Zuletzt zum Schlusse erfolgt das Kühlen mit Kühlwasser. Jedoch kann der ziemlich langwierige Preßprozeß in der Weise abgekürzt werden, daß man die in Zwischenräumen stattfindende Anheizung so anordnet, daß sie während der ersten 2½ bis 3 Stunden auf einmal erfolgt. Dann läßt man die Temperatur langsam abfallen und gibt nach vier Stunden Kühlwasser, so daß der Block nach 12 Stunden herausgenommen werden kann. Auf diese Weise werden die Pressen mehr ausgenutzt, jedoch treten dabei leicht Farbenumschläge im Zelluloid auf, wenn die Nitrozellulose nicht vollkommen säurefrei und die verwendeten Farben nicht temperaturfest waren. Nachdem die Blöcke noch ca. 20 bis 24 Stunden in einem Kühlbassin zum Ausgleich der vorhandenen inneren Spannungen und Temperaturdifferenzen gelagert sind, können sie zu Platten oder Stäben verschnitten werden.

(Schluß folgt.)

Google

Das Mineralgespinst Asbest.

Von k. k. Fachschullehrer Josef Spanner. (Schluß.)

Im Nachfolgenden sei die Flechtweise gestreift. Zur Erzeugung von viereckigen Packungen werden nun die vier endhaltenden Anteilfäden in Achterwindungen den sogenannten Klöppelfäden eingedreht, wobei die Abzugsvorrichtung (Transporteur) nach vorheriger Formung die fertige Schnur abzieht, die dann auf eigenen Rollen zur Aufwicklung gelangt. Die vorgenannte Einstellung sowie die Zahl der Klöppelfäden (8 bis 16, seltener 24 oder mehr) richtet sich nach der Packungsstärke. Maschinen für starke Schnüre haben separate Zuführungen der vier Endfäden. Die viereckigen Formbildungen sind geschlossener, da sie einfacher als Packung den Raum füllen. — Runde Geflechte haben einen Mittelkern (losen Faden) und umhüllen die zugeführten Klöppelfäden in Schlangenlinien durch Kreisbewegung sich kreuzend ersteren. Meist im Gebrauche findet man Maschinen mit 12, 16 und 24 Klöppel, die dann 12er, 16er und 24er Maschinen heißen, oder auch für starke Ausführungen mit 24, 32 und selbst größerer Klöppelanzahl. Dieses Produkt heißt man gewöhnliche Geflechte gegenüber den, wie schon erwähnt, durchaus geflochtenen, wo ebenfalls der Mittelteil gedeckt ist und 4—6 Schichten umhüllend die Stärke ergänzen. Natürlich sollen in diesem Falle wenigstens die zwei äußeren Flechthüllen feste Zwirne aufweisen; günstiger ist es, wenn jede Flechthülle gutes Material birgt. Metallpackungen, wie Bronze-Asbest u. dgl., haben ähnliche Konstruktionen zur Benutzung, die sich nur in der Zuleitung und Bewegung ein wenig unterscheiden. Jede Packung kann einen viereckigen oder runden Kern (seltener hohl) aus Gummi erhalten. In letzter Zeit drängen sich als Pumpendichtungen sogenannte Packungen mit Schwammkernen als besonders ausgezeichnet vor, wobei während der Flechterei ein schwer schmelzbares Spezialfett zufließt, sich gut einzieht und bei Verwendung bisher unerreichte Schmierfähigkeit zeigt, die auch lange anhält. — Mit Figur 11 ist eine Flechtmaschine für trockene Packungen und unter Figur 12 eine solche mit Imprägnierung bildlich veranschaulicht. Letztere Figur zeigt, wie das dickflüssige, jedoch heiß gehaltene Imprägnierungsfett während der Flechtarbeit allerseits ausfüllt. Beide Konstruktionen sowie die verschiedenen Varianten baut die bewährte Maschinenfabrik Wilhelm Körting in Barmen. — Bei der Erzeugung von Talkumpackungen ist am besten automatische Füllung anzuraten, wobei Rührer in den Trichtern das Talkum ständig in Bewegung halten müssen. Gleichartig ist die Erzeugung von Isolierschnüren, nur daß das Füllmaterial dann Kieselgur, Kork oder dergleichen ist. — Nach Fertigstellung läßt man die Packungen durch ein Kalibrierwalzenpaar zur Ausgleichung laufen, das entsprechend den verschiedenen Querschnittsformen offene Kaliber besitzt und somit ausgleichend walzt. Ein Handrad und die Zahnräder für die beiden Kaliberwalzen ergänzen die vereinfachten Maschinen. Auch die Packungen für die Marine und solche mit Kautschukkernen werden kalibriert.

Fig. 11. Flechtmaschine für viereckige Stopfbüchsen-Packungen.
(Masch.-Fabr. Wilh. Körting, Barmen.)

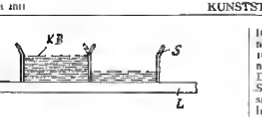
Das Verpacken. Hiezu ist nicht viel zu sagen. Feinere Garne werden auf gewöhnlichen Kettspulen oder auch Kreuzspulen geliefert; gröbere geknäult. Packungsschnüre findet man eingerollt und gebunden. Auch die Verpackung und vorherige Etikettierung ist den Umständen angepaßt. Der Preis wird per kg angesetzt und gilt dann verpackt meist Brutto für Netto als Fakturenbetrag.

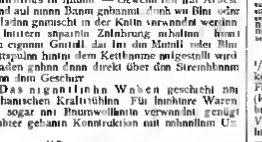
Fig. 12. Flechtmaschine mit Imprägnierung durch einen mittleren Fettkessel.
(Masch.-Fabr. Wilh. Körting, Barmen.)

Die Weberei. Schmälere Bänder, zirka 20 mm und darüber, werden geflochten, doch die Gewebe auf Stühlen mechanisch gearbeitet. Voran gehen die Vorbereitungsarbeiten, an die sich das eigentliche Weben und die Nach- oder Appreturarbeiten anschließen.

e) *Die Vorbereitungsarbeiten.* — Auf entsprechenden Spulmaschinen für Kettgarne werden die Spulen für die Schweiferei erzeugt oder veraltet handgespult. Man schweift in Bändern auf einfachen Trommelschermaschinen, die mit einem Spulengestelle, dem Blattgestelle, dem Längen-(Touren-)Zähler, der Abstell- und der Aufbäumvorrichtung ausgestattet sind. Die einzelnen Bänder können durch Einsteckstifte begrenzt werden und sind beim ersten Bande mit ihren Haken nach links gerichtet, worauf der zweite Haken umgekehrt als erster für das nächste Band benützt wird, in Figur 13a skizziert und voll gezeichnet. Sie haben den Nachteil, daß sich die Löcher durch das oftmalige Wenden und Umstecken leicht weiten und die Stifte dann herausfallen. Sicheren Betrieb bieten die Teilungsscheiben, die, wie die Figur 13b zeigt, durch Schraubendruck längs der Trommellatten festgeklemmt werden. Man bedarf jedoch um eine Reihe mehr solcher Teilungsscheiben, als Bänder über die Breite kommen, und ergibt sich daraus der Nachteil, daß das Trommelgewicht erheblich vergrößert wird. Jedenfalls kann eine einfachere Konusschermaschine, die keine der angeführten Uebelstände aufweist, mit Vorteil verwendet werden, und hängt dies hauptsächlich von den Interessenten selbst ab. Mit Figur 14 ist das Bruchstück einer Langansicht mit Legendenerklärung bei-

Digitized by Google





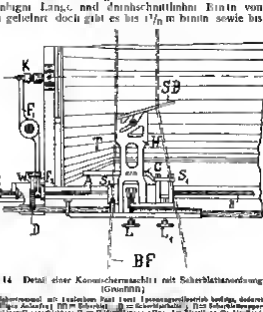


Fig. 13a. Glatte Schertrommel. (Detail Längsansicht.)

[illegible] Kettenbänder in der abgegrenzten Breite.

gegeben, die das Hauptsächlichste dieser Art erklärt. Allgemein ist das Scheren folgendes: von dem einfachen Spulengestelle laufen die Fäden über eine Leitwalze zur Trommel, das Gelese und Scherblatt passierend, und werden dort aufgewickelt. Die Manipulation ist sonst gleich ebenso der Wirkungsweise der rückwärts angebauten Aufbäummaschinen. Daß das Handscheren nicht rationell ist, braucht wohl nicht betont zu werden, da die Ueberlegenheit gegenüber dem sauberen Maschinenbetrieb jedermann einleuchten, der für genaue und tadellose Ware unerläßlich ist. Der Kettenbaum wird sodann in den Webstuhl eingelegt und vorgerichtet. Ist nur neues Gewebe, so muß die Kette frisch eingezogen und Blatt gestochen werden, im anderen Falle genügt Anknüpfen und Durchziehen. Die weiteren Stuhlvorrichtungsarbeiten sind die gleichen wie in Webereien mit anderen Materialien. — Der Schußfaden wird auf großen Schußspulen gespult, da doch das Asbestschußgarn größere Stärke hat und der Stuhl sonst zu oft abgestellt werden müßte. Zur Benutzung eignen sich Maschinen, welche für die betreffenden Fadenstärken andererseits in Verwendung stehen. — Als Material kann reines Asbestkern- und Schußgarn oder sogenanntes gewöhnliches Asbestfaden, das auch mit Baumwolle gesponnen, genommen werden. Die Schußgarne sind meist ungezwirnt, schwach gedreht und weicher, müssen jedoch gut die Spannung durch den Schützenwurf aushalten können. Bei gemischten Geweben findet man Baumwolle- und Metallketten (Messing oder Blei) vor, wogegen für den Schuß gilt: Asbestfaden mit Messingkern und dergleichen sind in neuerer Zeit gleichfalls öfters zu finden. — Gewebe mit nur Asbestfaden sind auf einem Baum gebäumt, doch wo Blei- oder Messingfaden gemischt in der Kette verwendet werden, müssen letztere separate Zuführung erhalten. Hierzu dient ein eigenes Gestell, das für die Metall- oder Bleifadenkettspulen hinter dem Kettbaume aufgestellt wird. Diese Faden gehen dann direkt über den Streichbaum hinweg zu dem Geschirr.

b) **Das eigentliche Weben** geschieht nur auf mechanischen Kraftstühlen. Für leichtere Waren werden sogar nur Baumwollstühle verwendet, genügt eine leichter gebaute Konstruktion mit einfachem Unterschlag gleich Figur 15, für kräftigere Waren nimmt man besser einen Oberschlagstuhl wie Figur 16 und schließlich für mehr schwere Waren mit Blei- und Messingschuß langsam gehende starke Stühle mit Exzenter- oder Federschlag. Die beiden letztgenannten Stuhlsysteme mit Darstellung, sowie den Federschlagstuhl baut die renommierte Firma Sächsische Webstuhlfabrik (vormals Louis Schönherr) in Chemnitz. Die perspektivischen Figuren lassen alles ersehen und wäre nur zur schweren Type anzuführen, daß neben dem Federschlag ein siebenfacher Schützenwechsel, der Kettbaum mit einer Bandbremse, der Warenbaum mit Sperradregulierung, die Gewichtsbelastung, sowie eine Schaftmaschine mit 40 Schäften und Pappkarten vorgesehen sind, was den gewagtesten diesbezüglichen Anforderungen entspricht. Die ziemlich großen Schützen sind aus Stahl gefertigt; sollen sie für Blei- oder Messingschuß dienen, so erhalten sie überdies Rollen, die sich beim Abziehen des betreffenden Fadens drehen müssen. — Die Asbestgewebe werden in Rollen von beliebiger Länge und durchschnittlicher Breite von 1 m geliefert, doch gibt es bis 1½ m breite, sowie bis ½ m schmale. Die Bindung ist glatt leinwandartig, köperartig und weitmaschig, je nach dem Zwecke. — Für Gummidichtungen werden glatte reine Asbestgewebe (Kette und Schuß Asbest) gefertigt, die per qm 1200 bis 1800 g wiegen. — Für Dekorationen, Theatervorhänge usw. sind weitmaschige Gewebe gebräuchlich, die appretiert oder unappretiert sein können, per qm wiegend 650—700 g, jedoch auch bis 1300 g. — Für Filtration sind schwere Gewebe gebräuchlich und zwar: glatt gewebte aus mit Baumwolle gesponnenen Asbestfaden per qm wiegend 2000—4000 g, köperartig gewebte aus demselben Material per qm wiegend 1700 bis 4000 g; glatt gewebte, aus garantiert chemisch reinen Asbestfäden per qm wiegend 1600—4000 g. — Endlich die gemischten Gewebe: Gewebe mit Baumwollkette per qm wiegend 750—1200 g, Gewebe mit Messingkette oder Schuß, per qm wiegend 1200 bis 1500 g, mit starkem Messingschuß bis über 1700 g per qm. Gewebe aus Asbestfaden mit Messingkern

Fig. 13b. Glatte Schertrommel. (Detail Längsansicht.)

L = Trommellager; S = verschiebbare Hakenschienen mit Stiften und Stellschrauben; KB = Kettenbänder in der abgegrenzten Breite.

K
SB
F
T
H
C
E
W
S
S₁
S₁
D
L
L₁
BF
a

Fig. 14. Detail einer Konusschermaschine mit Scherblattanordnung ([illegible])

T = Schertrommel mit konischem [illegible]; SB = Scherblatt; [illegible]

Digitized by Google

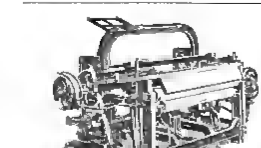


Fig. 15. Mechanischer Kraftstuhl mit Unterschlag für leichte Waren.
Sächsische Webstuhlfabrik (vorm. Louis Schönherr) Chemnitz.

(Seele) per qm wiegend 1100—1500 g und mehr. Gewebe mit Bleischuß per qm wiegend 3000—6000 g, womit die hauptsächlichst geführten Artikel angegeben sind.

e) **Die Appretur.** Gewöhnliche Waren (Bekleidungsstücke, Schutzwände, Feuerwehrschläuche usw.) werden über eine Bürstenmaschine gelassen und auf einem gewöhnlichen Rollkalander satiniert. Dekorationsstoffe müssen imprägniert werden, da sie, wenn offene Bindungsstellen aufweisen, die mit feuersicherem Appret gefüllt, ein Uebermalen mit möglichst feuersicheren Farben gestatten. Die Mischungen sind verschieden (Talkum, Stärke und Kartoffelmehl, Glyzerin, Salmiak und Wasser). Die Theaterdekorationsstoffe mit Metallkettenfäden oder Metallfäden werden wegen der größeren Haltbarkeit und Dauerhaftigkeit zur Zeit vorgezogen. Anders ist dies bei den sogenannten Kautschuk-(Gummierte)Fabrikaten, die eigentlich eine eigene Industrie für sich bilden. Diese Appreturarbeit soll nur erwähnt werden, da sie, wie gesagt, in ein fernes Gebiet gehört und den Zweck hat, ein Abdichten der gutverbundenen einzelnen Zwischenlagen zu besorgen. Nur reelle Fabrikate, die von diesem Gesichtspunkte aus erzeugt wurden, können die gestellten Bedingungen erfüllen. Neben den Vorbereitungsarbeiten zur richtigen Herstellung der Anstrichgummimasse erfolgt erst das Vor- und sodann das eigentliche Anstrichgummieren und heißt man solche „außen gummiert". Ferner sind „rohe" mit äußeren Asbestflächen oder „graphitierte" Asbestplatten, welch letztere noch außerdem einen Ueberzug von Schellack oder Wasserglas erhalten, um Glanz zu erzeugen und den Halt zu erhöhen. — Asbestgewebe können, wenn dies direkt erfolgen soll, nur mit Albuminfarben und Salzfarben gefärbt werden und ergeben dann schöne Anfärbung, was bei Teppichen Anwendung findet.

Die Verwendungsarten sollen im weiteren Einsicht gewähren, wie groß diese Industrie geworden ist, unter Anlehnung an das Vorstehende und nur soweit beispielsweise eingehend, als dies zum Verständnisse notwendig erscheint. — Als Schutzkleidungsstücke waren die Bekleidungsstücke erst als Schutz für Feuerwehrleute und jetzt als Betriebsbehelf für mit Feuer hantierende Arbeiter. Man verfertigt Hosen, Jacken, Blusen und Rückenschilder, Fäustlinge, Gamaschen, Kapuzen, Masken mit Augenschutzgläsern und Messingfassung mit Mundstück, sowie zirka 25 cm langer Pelerine, Handschuhe, Stiefel mit imprägnierter Holzsohle und Lederkappen (75 cm lang), Feuerwehrhelme, Rettungsstücke als Flechtwerk, deren Außenfläche Asbestschnüre sind, hygienische Einlagsohlen aus imprägniertem Asbestgewebe, welche den Fuß gleichmäßig warm halten und sich sehr gut bewähren u. dgl. — Dekorationsstoffe verbreiten sich gleichfalls immer mehr und besonders dort, wo Feuersgefahr vorhanden ist. Moderne Theater erkennen die Tragweite in solchem Sinne, daß sie Kulissen, Hinterwände und Dekorationen nach Möglichkeit ergänzen, was auch für Konzertsäle und derartige Räumlichkeiten gilt. — Filtertücher für chemische Fabriken, Zuckerfabriken usw. führen sich täglich mehr ein. — Für Deckungs- und Isolierzwecke wird ein bedeutender Teil gesponnener Fäden aufgebraucht. Schon der Verkauf von Garnen für Flechtschnüre erweist sich recht als nennenswert. In der [illegible] wurden die Stopfbüchsenpackungen erschöpfend betrachtet, sie bieten in dieser Ausführung die größte Widerstandsfähigkeit gegen Dampf und Oel. Isoliermaterialien können einzelne Asbestmassen sein oder Kieselguhr-Kompositionen mit Asbestfasern. Letztere werden angemacht und schichtenweise auf die Dampf- oder Heizrohre aufgetragen und nach dem Trocknen fest mit Leinwand umwickelt; ein Oelanstrich verschönert die Leitung vorteilhaft. Asbestmasse allein braucht nicht umwickelt sein. Auch andere Kompositionen sind gebräuchlich. Für Heißwasserleitungen und Dampf stehen Asbestisolierschnüre mit Kieselguhrfüllung in Verwendung. Die Dampfrohre werden nach Anwärmung mit Collodin mit einer Lage Asbestpapier umwickelt und die Isolierschnur spiralförmig fest und dicht aufgewunden, worauf die Spulen mit Asbestmörtelkomposition verstrichen, das Ganze wieder mit Leinen umwickelt und ein eventueller Oelanstrich gegeben wird. Sind die Rohre im Freien geführt, so nimmt man besser als Umhüllung Dachpappe und gibt für Wasserdichthalten teilweise Teeranstrich. Die Isolierschnurstärke richtet sich nach den Rohrdurchmessern. Die Länge kann man leicht mit folgender Formel finden: $L^{m} = (D + d) \times 3{,}14 \times \frac{l}{d}$ + 10% der erhaltenen Längenmeter, dabei bedeuten D = Außendurchmesser des Leitungsrohres, d = Durchmesser der Isolierschnur, l = Länge des einzuhüllenden Leitungsrohrstückes. So isolierte Dampfleitungen ergeben eine Dampfersparnis bis zirka 75%. — Weiße Asbestmatratzen mit weißer Asbestfaserfüllung sind seit 10 Jahren zum Isolieren von Dampfkesseln auf Schiffen und Eisenbahnen direkt unentbehrlich geworden und sind von der kaiserlichen Marineverwaltung vorgeschrieben. Sie werden als rechteckige Matratzen, als runde Matratzen oder als Fassonstücke geliefert, also in beliebiger Form. — Nicht minderer Verbreitung erfreuen sich die verschiedenen Dichtungspräparate zur Dichtung aller Arten; sie sind besonders schlechte Wärmeleiter und zeichnen sich durch absolute Unverbrennlichkeit aus. Hierbei gehört die As-

Fig. 16. Mechanischer Oberschlagstuhl für stärkere Waren.
Sächsische Webstuhlfabrik (vorm. Louis Schönherr), Chemnitz i. Sa.

Digitized by Google

bestpappen- und Asbestpapierfabrikation, welche die Abfälle der Weberei und Spinnerei aufarbeitet. Diese werden auf Holländer gemahlen, mit Wasser zu einem Brei versetzt, kommen in Rührkessel (Kochkessel) und hierauf auf die Ein-, in letzter Zeit meistens auf Zwei- oder Dreizylinderpappmaschinen. Asbestpapier wird nach geringer Auftragung direkt der Trocknung zugeführt. Asbestplatten werden nach genügender Dicke von den Zylindern zur hydraulischen Presse zwecks Wasserauspressung gebracht und erst dann getrocknet. Das Trocknen erfolgt vorteilhaft methodisch in Kammern, doch findet man häufig Trocknung im Freien. Nach einer Kalandrierung werden die Rollen auf entsprechenden Maschinen zu Bogen geschnitten. Jeder solcher Fabriksbetrieb hat Filteranlagen behufs Zurückhaltung der mit dem abfließenden Wasser mitgehenden Asbestteilchen. Als bewährter Artikel wären die sogenannten Hochdruck-Dichtungsplatten aus feinst gekämmtem [illegible] Asbest mit Gummi und anderen Zusätzen für Glanz erzeugt. Die Mischungen und Maschinenanordnungen, sowie Arbeitsvorteile werden wegen der Konkurrenz strenge geheimgehalten. Auch die Kautschukasbestwaren (siehe Appretur) gehören zu diesem Punkte. Mit Glück versuchte man eine Asbest-Graphit-Gummimasse für Dichtungszwecke, welche, da sie unvulkanisiert zwischen die Dampfrohrflanschen gelegt werden kann, sich gut anschließt und erst nachher durch die Hitze vulkanisiert wird. Die aus den Platten sich nach dem Abschneiden ergebenden Rückstände können bei einer neuen Plattenauswalzung, da sie unvulkanisiert sind, beigegeben werden und resultieren in besonderen Ergebnissen. Man möge jedoch beachten, daß nach neuer Einlage, etwa ¼—½ Stunde der Dampf schwach durchgelassen wird, bis sich die Verdichtung vulkanisiert hat und fest ist; nachher wird ein größerer Druck auf die Dichtung nicht schaden. Aus den einzelnen Platten werden weiters Asbestringe und Formstücke für Dichtungszwecke gestanzt. Reine Asbestplatten werden wie die grauen wasserdichten präparierten bei nassem Dampf oder mit Kupfereinlagen bei überhitztem Dampf, ohne Rücksicht auf Säuren, Alkalien, Öle und Fette angewendet. Als Tischunterlagen unterhalb der Tischtücher führen sich einzelne dieser Sorten beständig ein, womit ein Beschädigen der sehr empfindlichen polierten Tischplatten ausgeschlossen ist. — Asbestschiefer war schon vor Jahren ein Schlagwort. Seine Erzeugung ist der Asbestpappenfabrikation ähnlich, nur müssen die verbindenden Beimengungen wetterbeständig sein; die geringsten Abfälle können benützt werden. Der Asbestschiefer ist vollkommen unverbrennbar, garantiert wasserdicht, wetter- und frostfest, isoliert sowohl gegen Hitze wie Kälte auch elektrischen Strom, und läßt sich wie Holz bearbeiten, nämlich schneiden, sägen, brechen usw. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Calmonschen Asbestschieferplatten bei 2500 Volt Spannung dem Strom einen Widerstand von 21000 Ohm entgegensetzten und erst bei 13000 Volt durchschlugen. Seine Eigenschaften drängen ihn deshalb bei der Elektrotechnik an die erste Stelle. Das k. k. Kriegsministerium bezw. das k. k. Seearsenal-Kommando in Pola hat ihn bei dem Bau der neuen Kriegsschiffe, nach genauestem Studium, für alle Schiffsmöbel, Schottenwände usw. anstatt Holz vorgeschrieben. Sein Widerstand gegen die strahlende Hitze als Eindeckung und Wände für Militärzelte, Jagdstände, Tropenbauten u. dgl. m. gewinnt ihm täglich neue Freunde. — Das chemische Laboratorium macht hervorragenden Gebrauch für seine dünnen Artikel wie Scheiben, Schalen, Röhren, Kochtiegel, Erhitzplatten für durch Gasflammen ständig heißgehaltene Trockenschränke, Säcke und Beutel zum Transport feuergefährlicher Gegenstände, Gasschläuche mit Asbestumspinnung gegen [illegible] Stichflammen, Filtertücher, [illegible], Schutzanzüge usw. — Asbestfasern in guten Qualitäten dienen zur Filtration von Wein, Bier, Essig, Säuren, Petroleum usw.; mittlere Sorten zur Fabrikation von [illegible] für amerikanische Gasöfen, Spirituskocher u. dgl., zur Füllung von Matratzen; geringere Fasersorten dienen zur Isolierung von Geldschränken, als Füllmaterial bei eisernen Türen und Fußböden sowie überall dort, wo Hitze und Schall abgehalten werden sollen, schließlich zur Erzeugung von Asbestwollmasse. — Asbestpulver kommt feinst gemahlen oder wollig in Säcken verpackt in den Handel. — Als beliebter Schmuck für Weihnachtsbäume macht sich Asbest-Christbaumschnee bemerkbar und wird gerne wegen seiner Schönheit und Gefahrlosigkeit benützt. — Die bekannte Firma A.-G. Metzeler & Co., München führt ein großes Lager aller möglichen Asbesterzeugnisse.

Trotz der raschen Besprechung erkennt jedermann den großen Konsum, den sich der Asbest zu erfreuen hat, und ergänzt die vielseitige Verwendbarkeit der Spinnerei- und Webereiabfälle wohltuend diese Industrie, welche durch Konkurrenz stark leidet und auch um ihre Fabrikate rascher einzuführen und zu verbreiten auf sehr mäßige Preise Bedacht legen muß. Unwiderlegbar kann behauptet werden, daß sich hiermit eine Industrie einführt, die eine Zukunft hat und welche hervorspringende Eigenschaften einschließt, die einen sicheren und guten Absatz gewährleisten. Die Maschinentechnik vervollkommnet sich tagtäglich und werden gute Gedanken anderer Gebiete nach Möglichkeit versucht, übertragen und ausgenützt, jedoch auch eigene grundlegende Erfindungen erfahrener Fachleute haben neuen Zug und Fortschritt gebracht. Diesen modernen Neueinrichtungen das Beste wünschend, sei mit den begleitenden Zeilen die Besprechung des Mineralgespinstes Asbest abgeschlossen und dem werten Maschinenfabrikanten für die gefällige Überlassung der Bildstöcke bestens gedankt.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin.

(Schluß.)

Elastische Häutchen aus Azetylzellulose gewinnt die Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen durch Aufbringen der Lösungen der ersteren auf Platten und Fällen mit Wasser (Französisches Patent Nr. 412503).

Xylonit (Zelluloid) oder solche Stoffe, die durch Verbindungen des Pyroxylins gebildet sind, verarbeitet [illegible] in Adams (Mass., V. St. A.) durch Zerkleinern (Zerschneiden in Scheiben) und Pressen zu künstlichem Elfenbein (D. R.-Patent Nr. 27918).

Mischt man Perlmuttersplitter mit Nitrozellulose oder streut und [illegible] man ersteren auf fertigem Zelluloid, so resultiert nach dem Verfahren der Rheinischen Hartgummiwaren-Fabrik in Mannheim (D. R.-Patent Nr. 32874) eine Perlmutterimitation.

Elfenbein-, Achatnachahmungen erzielt man ferner aus Xylonit oder dgl., wenn man derartige Stoffe in dünnen Schichten auswalzt, letztere kräuselt, knickelt und

tränkt und solche Blätter von geeigneter Färbung in Schichtung durch hohen Druck zu Blöcken vereinigt (D. R.-Patent Nr. 37903, Bonnantel Edmond).

Zelluloidartig ist das Produkt, das entsteht, wenn man (Nitro-)Zellulose mit Kohlenwasserstoffen (Terpentin u. dgl.) mischt (E. A. Leopold Knoxville, amerikanisches Patent Nr. 376269).

Durch Gießen formbar ist die Schmelzmasse, die durch Mischen von bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokohlehydraten (Nitroverbindungen der Zellulose, Zucker-, Stärke- oder Gummiarten) mit festen Nitrokohlenwasserstoffen in durch Wärme erzeugtem flüssigen Zustande (Hermann Güttler in Reichenstein [Schles.] D. R.-Patent Nr. 56946). Später setzte der genannte Erfinder der geschmolzenen Mischung ein Harz (Kolophonium) zu und erzielte dadurch eine gut haltende Schmelzmasse (D. R.-Patent Nr. 94292).

Zellulose oder ihre Derivate werden nach L. Chr. Gérard Lenegre in Lösung gebracht, dann der Einwirkung fein verteilter Luft oder Gase unterworfen und schließlich mit Tannin, Pikrin-, Osmium-, Chromsäure oder deren Verbindungen behandelt (französisches Patent Nr. 382309). Das dadurch hergestellte Produkt eignet sich zum Ueberziehen der Räder von Fahrzeugen usw.

Läßt man eine größere Anzahl (16—20 Stück) ganz dünner Papierstreifen aufeinanderfolgend durch konzentrierte Schwefelsäure und dann zwischen Walzen hindurchpassieren, so erhält man eine innig verklebte, plastische Masse (vegetabilisches Pergament), das als Ersatz für Fischbein Verwendung finden soll (D. R.-Patent Nr. 77248, Alphonse Tantin und Gustave Tentette Petit in Molenbeek bei Brüssel).

Das vegetabilische Pergament verarbeitet Edmond Tournette in Brüssel auf Fischbein (britisches Patent Nr. 20708/1893).

Holzfasermaterial gibt eine plastische Masse, wenn man es in zusammenhängender oder zerkleinerter Form trocknet, luftleer macht, mit Oel, ev. unter Druck tränkt und der Einwirkung von Schwefelhaloid (Chlorschwefel) aussetzt (Dr. Heinrich Alexander in Berlin, D. R.-Patent Nr. 73584). Um den Schwefel und die Säuren aus dieser Masse zu entfernen, digeriert man sie mit Substanzen, die diese Stoffe aufnehmen (z. B. Leinöl).

Holz oder ein anderes Zellulosematerial führt Alexander Cinneen in Aachen durch Behandeln mit Säure, Trocknen und Komprimieren in Blockform oder dgl. über (österreichisches Patent Nr. 15104, amerikanisches Patent Nr. 726029).

Behandelt man den Bast des in Afrika weitverbreiteten Affenbrotbaumes mit Alkali unter Erhitzen, so erhält man eine breiartige Masse, die von dem Bast durch Auswaschen und Filtrieren getrennt wird und in Formen gegossen, beim Trocknen sehr hart und widerstandsfähig wird (Army Geipel in Plauen i. V., D. R.-Patent Nr. 156536, amerikanisches Patent Nr. 800563, österreichisches Patent Nr. 22842, französisches Patent Nr. 343663, britisches Patent Nr. 13158/1904).

Aus einem Gemisch von mit Alkali behandeltem Seegras oder dgl., gemahlenem und mit Oel (Petroleum) getränktem Asbest und aus Austernschalen gewonnenem Klebstoff gewinnt Constant Trocquenet in Colombes einen unentzündbaren Zelluloidersatz (britisches Patent Nr. 8167/1906).

Durch Erhitzen von Stärke oder stärkehaltigen Substanzen mit Wasser auf 100—130° will Karl Anton Wolff in München einen Ersatzstoff für Horn, Hartgummi, Elfenbein, Zelluloid, Perlmutter oder dgl. herstellen. An Stelle reinen Wassers können auch Lösungen von Salzen, Alkalien, Erdalkalien, Glyzerin, Leim, Gummi arabicum, Honig, Zucker, löslichen Farbstoffen Verwendung finden (D. R.-Patent Nr. 7860).

Durch Erhitzen von Kartoffelfasern auf 70—74° C unter Umrühren erhält man eine stark dickflüssige kleisterartige Masse, die sich vorzüglich zur Herstellung von Gebrauchs- und Luxusgegenständen aller Art (Broschen, Knöpfe usw.) eignen soll. Zu diesem Zwecke wird die genannte Masse in Formen gefüllt und unter starkem Druck gepreßt (Paul Fliesbach in Carow bei [illegible] D. R.-Patent Nr. 24629). Später fand der genannte Erfinder, daß man den Fasern auch animalische, vegetabilische oder mineralische Stoffe mit Vorteil zusetzen kann (D. R.-Patent Nr. 28356).

Weiterhin setzte Fliesbach der Kartoffelmasse saure Salze, wie Alaun, zu und erhitzte die zur Herstellung von dünnen Pappen aus dem Gemisch dienenden rotierenden Walzen auf 132—150° C, um ein Haftenbleiben der Pülpe zu verhindern (D. R.-Patent Nr. 36569).

Harte Gegenstände erzielt man aus Kartoffelpülpe, indem man die letztere durch Sieben von Schalen u. dgl. trennt, mit Säure und Glyzerin versetzt, trocknet, pulverisiert, eventuell unter Zusatz von 4—6% Wasser preßt und trocknet (Jolt Kuipers in Scheene bei Leeuwarden [Holl.] D. R.-Patent Nr. 102368). Es resultiert dabei eine vulkanitartige Masse.

Stärke mit Metallchloridlösung (Magnesiumchloridlösung) erhitzt und in erkaltetem Zustande gepreßt, gibt eine plastische Masse (E. Georg Pantschart und Moritz Ornstein in Wien, österreichisches Patent Nr. 42826, schweizerisches Patent Nr. 45353, französisches Patent Nr. 405711).

Haferhülsen oder Abfälle der Hafermehlfabriken ergeben nach Behandlung mit Kalk ein homogenes Produkt, das sich zur Herstellung von Gefäßen oder Kartons eignet (Robert M. Mc. Mullen in Chicago, amerikanisches Patent Nr. 675234).

8. Die Herstellung plastischer Massen aus chemischen Verbindungen verschiedener Art.

Außer der Zellulose und Stärke sind, wie aus dem Folgenden ersichtlich, noch verschiedene andere chemische Verbindungen zur Erzeugung plastischer Massen herangezogen worden. Die Verbindungen aus Phenolen und Aldehyden sind bereits früher behandelt worden.

Dauernd elastisch soll die Masse sein, die man durch Abdampfen eines Gemisches von gekochtem Leinöl und Wiener- oder Zinkweiß erhält (Alfred Ritter von Pechel in Wien, D. R.-Patent Nr. 76328, britisches Patent Nr. 5414/1894).

Eine „Motards Pechgummi“ genannte Masse erhält man durch Behandlung der Rückstände der Fettdestillation mit einer Sauerstoffsäure (D. R.-Patent Nr. 81729, A. Motard & Co. in Sternfeld bei Spandau).

Knochenähnlich ist das Produkt, das Robert Reimann in Harbor City (V. St. A.) durch Lösen von Knochen oder Knochenmehl in Chemikalien, Fällen, Filtrieren, Waschen und Mischen des erhaltenen Produktes mit Eiweiß, Aluminiumsulfat und einer Zelluloselösung erhält (amerikanisches Patent Nr. 494891).

Zelluloid- oder glasartig transparent ist das Produkt, das erhalten wird, wenn Aluminium- oder Zinksalze von Fettsäuren (Oel-, Stearin-, Harzsäure) mit einem flüchtigen Lösungsmittel behandelt, getrocknet und (durch erhitzte Luft) gehärtet werden (John E. Thornton in Altrincham und Ch. F. Seymour Rothwell in Manchester, britisches Patent Nr. 4237/1899).

Tang wird nach der Erfindung von Axel Krefting in Christiania in der Weise zu Platten oder Gegenstände anderer Art verarbeitet, daß man die löslichen tangsauren Salze entweder im reinen Zustande oder mit mineralischen Stoffen gemischt in eine passende Form bringt und die so hergestellten Gegenstände nach dem

Trocknen mit Lösungen von Metallsalzen oder mit Säuren passender Stärke behandelt (D. R.-Patent Nr. 166965).

Eine Phonographenmasse erzeugt **The American Graphophone Company** in **Washington** in der Weise, daß sie zu einer wenig Natriumaluminat enthaltenden Natronlauge Stearinsäure in solcher Menge zusetzt, daß etwa 40% der letzteren in Metallsalz übergeführt wird, wobei sie zur Erzielung des gewünschten Härtegrades Paraffin oder dgl. zusetzt (D. R. Patent Nr. 109972).

Wäßrige Anilinchlorhydratlösungen geben nach Zusatz von Formalin, Abkühlung des Reaktionsgemisches und nochmaligem Zusatz von Formaldehydlösung plastische Massen (**Dr. Arnold** [illegible], D. R. Patent Nr. 168358).

Geruchlose Produkte erhält **Ludwig Otto Hofmann** in **Hamburg** durch Behandlung von mit Schwefelsäure versetzten Schwefelverbindungen, wie Thiol, Ichthyol usw. in saurer Lösung mit Formaldehyd in der Hitze (amerikanisches Patent Nr. 674412).

Um Kohlenwasserstoffe in viskose, harte, unlösliche Produkte überzuführen, behandelt sie **E. A. Léopold Rouxeville** mit einem Oxydationsmittel, isoliert die Oxydationsprodukte, koaguliert und vulkanisiert sie (französisches Patent Nr. 356716).

Feste weiche oder kautschukartige Massen, die beim Erhitzen schmelzen und daher leicht formbar sind, erzeugt die **Chemische Fabrik Liegnitz Menzel & Co.** in **Liegnitz** durch Erhitzen von trocknenden fetten Oelen (Leinöl) unter Zusatz von metallischem Magnesium in fein verteilter Form oder Eisen in Form von Ferrum hydrogenio reductum (D. R.-Patent Nr. 231966).

Die in Sulfitzelluloseablaugen bekanntlich enthaltenen, festen organischen Bestandteile macht **Dr. Ernst Trainer** in **Langen (Hess.)** dadurch in Wasser schwerlöslich oder unlöslich und daher zur Herstellung verschiedener Gegenstände verwendbar, indem er die Ablaugen mit Säuren und ev. Aldehyden event. unter Druck erhitzt (D. R.-Patente Nr. 197195 und 202132).

Läßt man Azetylen auf Metalle, deren Oxyde oder Salze, oder Mischungen bezw. Legierungen von Metallen mit oder ohne Druck in Gegenwart von das Azetylen nicht zersetzenden Gasen einwirken, so resultiert eine elastische plastische Masse (**Leo Horowitz** in **Berlin**, D. R. Patent Nr. 205705).

Vulkanit bezw. ebonitähnlich soll die Masse sein, die nach dem Verfahren der **[illegible] Limited** aus tanninhaltigen Rinden und Schwefel beim Erhitzen erhalten wird (französisches Patent Nr. 379150).

Gegen Feuchtigkeit beständig ist die Isoliermasse, die erhalten wird, wenn hochschmelzende Paraffine über ihren Schmelzpunkt erhitzt und mit chinesischem oder japanischem Holzöl oder dgl. vermischt und bei 40 bis 80° C der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden (**Ernst Meyer-Zimmerli** in **Zürich**, österreichisches Patent Nr. 30367).

Kombiniert man Formaldehyd und Glyzerin in Gegenwart eines Katalysators und setzt man Phenol dem auf 80° abgekühlten Gemisch zu, so resultiert ein dickes Oel, das beim Erhitzen auf 100 bezw. 150° einen Harzersatz gibt (**Les Produits Chimiques de Croissy**, schweizerisches Patent Nr. 43033).

Die **Badische Anilin- und Soda-Fabrik** in **Ludwigshafen a. Rh.** läßt Formaldehyd als Abspaltungsprodukt in Gegenwart von Säuren auf Naphthole einwirken und erzielt auf diesem Wege einen Ersatz für natürliche Harze und Lacke (Schweizerisches Patent Nr. 44096).

Kautschuk, Balata, Guttapercha sollen die Produkte ersetzen, die man nach der Erfindung **Léon Lilienfelds** durch Behandeln von Fetten, sauren Fetten oder trocknenden Oelen (chinesisches Holzöl) oder ihrer Derivate oder Ester mit mehratomigen Alkoholen (Lanolin) mit aromatischen Amido- oder Hydroxylkohlenwasserstoffen aller Art oder ihrer Derivate in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel erhält (französisches Patent Nr. 417392).

Zu Uebungszwecken im Konditoreigewerbe soll die Masse dienen, die nach der Erfindung von **Richard Butzin** in **Bielefeld** dadurch entsteht, daß man Stearin mit Borax, Glyzerin und Zitronenöl zusammenschmilzt und nach dem Erkalten das Gemisch mahlt (D. R.-Patent Nr. 231460).

Eine Klebkraft ähnlich wie Leim aufweisende Masse entsteht nach der Angabe der österreichischen Patentschrift Nr. 37122 (**Siemens & Halske A.-G.** in **Berlin**) durch trocknes Erhitzen von saurem Ammonwolframat bis kein Ammoniak mehr entweicht und Erhitzen der Masse mit Wasser (britische Patente Nr. 1176/1907, 16489/1907 und 11710/1908).

Ebenfalls Wolframverbindungen verarbeitet **Carl Trenyn** in **Köln a. Rh.** auf plastische Massen und zwar geht er in der Weise vor, daß er Wolframoxyd oder hydratisierte Wolframsäure mit gasförmigem Ammoniak oder mit einer Ammoniaklösung, in der kein Wasser enthalten ist, behandelt, wodurch eine Lösung entsteht, die sich mit Wasser vereinigt und eine viskose Masse ergibt (britisches Patent Nr. 14850/1908).

9. Herstellung plastischer Massen aus mechanischen Gemischen von Substanzen verschiedener Art

a) Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Stärke, Mehl, pflanzlichen Produkten und dgl.

Alfred Julius Boult in **Holborn** mischt Stärke, Wasserglas und Fettsubstanzen, um widerstandsfähiges formbares Material zu erhalten (britisches Patent Nr. 20149/1889).

Bimsstein, Glimmer, Ton, Asbestabfälle, Stärke und Gelatine sind die Bestandteile der von **Alphonse Andrieu** hergestellten Masse, die unverbrennlich, säurebeständig und haltbar sein soll (französisches Patent Nr. 349982).

Schutzmäntel für Bleirohre gewinnt **Adolf Henningen** in **Berlin** durch Pressen von zugleich Stärke und Pflanzenfaser enthaltenden Massen unter Zusatz von Binde- und Füllmitteln sowie eventuell der Ueberreste von in der Branntwein- und Stärkeerzeugung verarbeiteten Pflanzenteilen (österreichisches Patent Nr. 29551, französisches Patent Nr. 349784).

Ein Gemisch von Chloriden, Glyzerin und Stärke dient **Frederik Tolkien** in **East Barnet** (britisches Patent Nr. 23755/1907) zur Erzeugung eines Kautschukersatzes.

Kautschuk, Zelluloid u. dgl. soll ferner die Masse ersetzen können, die durch Mischen von Zucker oder Stärke enthaltenden Materialien (z. B. Melasse), Glyzerin oder einer anderen hygroskopischen Substanz und eventuell Farbstoffen entsteht (**P. Pierre Orange** und **L. L. Baerle Denis**, französisches Patent Nr. 361966).

Stärkehaltige Materialien, ein trocknendes, vegetabilisches Oel und eventuell ein Harz sind die Stoffe, aus denen **Joseph H. Mills** in **Richmond (V. St. A.)** eine zu Dekorations- und Ornamentzwecken sehr geeignete plastische Masse herstellt (amerikanisches Patent Nr. 930777).

Für Dekorationszwecke vereinigte **James Ballantine** und **James Denham** in **Edinburg** Holzbrei, Weizenmehl, Gummi und Wasserglas (britisches Patent Nr. 2596/1891).

Digitized by Google

Papier(pulver), Ton und Mehlbrei ergeben eine zur Herstellung von Bobbinen und anderer Gegenstände verwendbare Masse (Hermann Sneknlen in Berlin, britisches Patent Nr. 14901/1892).

Zur Herstellung von Puppenköpfen soll sich die von Max Kleeweller in Steinbach bei Sonneberg in Thür. empfohlene Masse eignen (D. R.-Patent Nr. 123648). Zwecks Herstellung dieser Masse verrührt man Mehl, Kartoffeln, feinen Sand, krist. Soda, Ätznatron, Sikkativ mit angeleimtem Papier und Wasser zu einem Brei, den man in Gipsformen gießt.

Naturgetreue haltbare Nachbildungen von Wurst- und Fleischwaren stellt man nach dem D. R.-Patent Nr. 140553 (Hermann Meier in Schopfheim (Baden)) dadurch her, daß man Gemische von Sägemehl und Getreidemehl zu einer plastischen Masse verarbeitet und dann in natürliche Därme einfüllt.

Zur Fabrikation von Trinkpfeifen eignet sich die Masse, die man nach Charles Kurth und Alexander Masters in New-York aus Ton, Mehl und Wasser erzeugt (amerikanisches Patent Nr. 638130).

Thomas H. Blecknall und William T. Seiden in Atlanta (V. St. A.) mischen Emery flow, Bimsstein, Ruß, Chromgrün und Hartholzfasern (amerikanisches Patent Nr. 638003).

Mehl, Ruß, Permanganat und Wasser benutzen John Hewett Bennett und Alonzo Farmen Bemen in Ridgway (Penns.), um daraus eine Masse zum raschen Flicken verletzter Radreifen zu erzeugen (amerikanisches Patent Nr. 668901).

In angefeuchtetem Zustande plastisch ist das aus Holzbrei, Mehl, ägyptischem Lack, Wasserglaslösung und Wasser erhältliche Produkt (Ronn Howan Boyd in Seattle [Wash.], amerikanisches Patent Nr. 744997).

Aus Getreidemehl und Marmorstaub besteht die von Jenny M. Hudson in Cleveland (Ohio) erfundene Masse (amerikanisches Patent Nr. 792825).

Kunstmassen, die ebensogut wie Holz geschnitten, gedreht, geschliffen usw. werden können, resultieren nach Franz Schnell in Gutenstein (Östr.), G. Wilhelm Meyer in Wr.-Neustadt und Emil Heitwieser in Wien (D. R.-Patent Nr. 186997, britisches Patent Nr. 20125/1906 und 8161/1907, schweizerisches Patent Nr. 38816, französisches Patent Nr. 379609, Zusatz Nr. 7935, amerikanisches Patent Nr. 848133, österr. Patent Nr. 33123), wenn man einen dicken Brei aus Getreidemehl, Wasser, Pflanzenfasern, Holzmehl, wenig Tierfasern mit Alkalisilikat mischt und preßt.

Später verwendete Schnell lediglich ein breiiges Gemisch von Getreidemehl, Holzmehl und faserigem Material (amerikanisches Patent Nr. 900686).

Insbesondere zur Herstellung von Butterbehältern soll sich die Masse eignen, die Arthur James Jadrell Belton und Thomas Rand in Kew (Austr.) aus Holz, Glasfasern u. dgl., Ton, Leim und Weizenmehl erzeugen (britisches Patent Nr. 15155/1907).

Ebenfalls (Getreide-)Mehl verarbeitet René Revené Snowden in Los Angeles (amerikanisches Patent Nr. 952763) zu einer plastischen Masse, indem er es mit einem Metallchlorid (z. B. Zinkchlorid) und einer hygroskopischen Substanz (Glyzerin) mischt.

Aus Getreidemehl oder Cassavamehl und Magnesiumchlorid gewinnt F. William John Heming in London (britisches Patent Nr. 2914/1909) ein dehnbares, elastisches und formbares Produkt.

Aus Holzmehl, Papiermasse oder dgl. gewinnt endlich Laurence Albert Groth in London Massen, die er zur Herstellung architektonischer Ornamente, Relieftapeten usw. verwendet. Er bringt zu diesem Zwecke die genannten Stoffe durch heißes Wasser in eine breiige Form, setzt Ocker, Umbra oder andere Farbstoffe (Erdfarben) zu und drückt sie endlich in offene Formen aus Gips, Schwefel, Guttapercha ein. Hierauf legt man Schwämme oder wasseraufsaugende Substanzen auf die Masse und preßt sie gegen letztere. Hierdurch wird der Masse das Wasser entzogen und das Trocknen geht schneller. Alsdann fügt man mehrere Lagen Zeug, Canneväs oder dgl. auch Papier, auf die Masse, drückt sie fest gegen die letztere und entfernt so den Rest des Wassers, während sich die Zeugstoffe fest und dauerhaft mit der Masse vereinigen. Schließlich trocknet und lackiert man die Gegenstände (D. R.-Patent Nr. 17022).

Referate.

W. Hinrichsen und J. Marcusson, Zur Kenntnis der Kautschukharze (Zeitschrift für ang. Chemie 1911, S. 725).

Die optische Aktivität der sogenannten Kautschukharze, d. h. der azetonlöslichen Kautschukbestandteile, gestattet unter Umständen gewisse Rückschlüsse auf die Herkunft harzhaltiger Kautschuksorten. Die Verfasser haben eine Reihe von Kautschukharzen untersucht. Sie fanden, daß die weitaus meisten Kautschuksorten mehr oder weniger stark optisch aktive Harze enthalten, während die azetonlöslichen Bestandteile gerade der technisch wertvollsten, aus Heveaarten stammenden Sorten Para- bzw. Ceylonkautschuk sich als optisch inaktiv erwiesen. Erhebliche Unterschiede der verschiedenen Kautschuksorten zeigen sich auch in bezug auf Verseifbarkeit mit alkoholischer Natronlauge. Die optisch aktiven Harze haben eine geringe, die azetonlöslichen Anteile von Para- und Ceylonkautschuk haben eine sehr hohe Verseifbarkeit. Parakautschuk enthält etwa 66 %, während die meisten anderen Sorten über 70 % unverseifbare Bestandteile enthalten. Ausschließlich die unverseifbaren Anteile zeigen optische Aktivität. Diese steht mit dem Kautschukkohlenwasserstoff selbst in keiner Beziehung, sondern wird ausschließlich durch die Begleitstoffe des Kautschuks im Latex bedingt. Die Harze aus vulkanisierten Materialien zeigen dieselben Eigenschaften wie die aus Rohkautschuk. Um zu erkennen, ob ein Material aus Parakautschuk hergestellt ist oder nicht, werden die Harze mit Azeton ausgezogen, der nach dem Verdampfen des Azetons verbleibende Rückstand wird mit etwa 35 ccm ½ normaler alkoholischer Natronlauge durch halbstündiges Kochen verseift, nach Hinzufügen von etwa 30 ccm Wasser wird nochmals aufgekocht. Dann läßt man abkühlen und schüttelt die Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit leicht siedendem Petroläther mehrmals aus. Die Petrolätherlösung wird mit 50%igem Alkohol ausgewaschen, in einen gewogenen Kolben gegossen, eingedampft und gewogen. Dieser Rückstand enthält die unverseifbaren Anteile. Sie werden in Benzol gelöst und gegebenenfalls nach Aufhellen mit Fullererde im Polarisationsapparat untersucht. Die Harze des Parakautschuks sind optisch inaktiv. Das Verfahren versagt, sobald eine Beimischung roher entharzter Kautschuk anderer Herkunft benutzt wird. P

Entzündung von fettigem Altpapier (Wochenblatt für Papierfabrikation 1911, S. 1059).

Professor W. Herzberg vom Materialprüfungsamt berichtet, daß Altpapier in Säcken verpackt in einem Eisenbahnwagen zur Entzündung kam. Es sollte ermittelt werden, ob Selbstentzündung möglich sei. Nach einer Umfrage bei einer Reihe von Feuerversicherungsgesellschaften, Papiersortierungsanstalten und Pappenfabriken muß es als unwahrscheinlich angesehen werden, daß die Ladung Altpapier durch Selbstentzündung in Brand geraten ist. Selbst fettiges Altpapier neigt nicht zur Selbstentzündung. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, daß eine äußere Ursache die Entzündung des Papiers bewirkt hat. Dagegen ist bekannt, daß Gewebe, Baumwollabfälle, Putzlappen, Lumpen usw., welche mit Pflanzenfetten, Leinölfirnis oder Tran beschmutzt oder durchtränkt sind, durch Selbstentzündung infolge Oxydation der Oele in Brand geraten können. P

Harz für die Papierfabrikation (Wochenblatt für Papierfabrikation 1911, S. 1223).

Die Steigerung der Harzpreise hat ihren Grund weniger in der Spekulation der amerikanischen Harzringe als in dem tatsächlich vorhandenen Mangel an Harz. Die Schaffung eines geeigneten Harzersatzes wird daher immer dringender. Verschiedene Ersatzmittel

Google

sind zur Herstellung empfohlen. Ein allen Anforderungen entsprechender Harzersatz ist jedoch noch nicht gefunden. P.

Säcke aus reißfestem Kreppapier (Wochenblatt für Papierfabrikation 1911 S. 1254).

Aus Papier hergestellte Säcke für Zement, Kalk, Gips und dergleichen neigen beim Gebrauch zum Reißen bezw. zum Platzen. Felix Günther in Greiz (D. R. P. Nr. 233 139, Kl. 54 d) erhöht die Reißfestigkeit durch Fäden, welche in das Kreppapier in einer Richtung, welche die Kreppfalten schneidet, hineingenäht werden. Die Verstärkungsnähte verhindern das Ausziehen der Kreppfalten über ein gewisses Maß hinaus, beeinträchtigen aber doch nicht die Dehnbarkeit des Papiers. P.

A. Seidel, Die japanische Konkurrenz. (Die Zelluloid-Industrie.)

In Japan wurden im Jahre 1907 zwei Fabriken für Herstellung von Rohzelluloid gegründet: die Japanische Zelluloid- und Kunstseidefabrik in Aboshi und die Sakaier Zelluloid A.-G. in Sakai, beide mit je 2½ Millionen Aktien und 2½ Millionen Obligationen; die Japaner arbeiten also mit außerordentlich hohen Kapitalien und müßten schon den 4—5fachen Umsatz einer mittleren Rohzelluloid-Fabrik erzielen, um im finanziellen Gleichgewicht zu bleiben. Die Fabriken experimentieren übrigens schon seit vier Jahren, ohne zu einem greifbaren Resultat zu kommen, und die maschinelle Einrichtung ist veraltet, ehe sie recht in den Betrieb kommt, denn gerade seit 1907 haben sich die maschinellen Einrichtungen sehr geändert, die Mischmaschinen, die Schneidmaschinen und Reinigungsapparate haben wesentliche Aenderungen erfahren, der Trockenprozeß ist ein viel besserer geworden. Die deutschen Rohzelluloid-Fabriken haben sich inzwischen neu eingerichtet und verwenden die alten Maschinen nur noch zur Reserve bezw. zur Herstellung geringwertiger Stoffe.

Die japanischen Rohzelluloid-Fabriken können feinere Sorten (Elfenbein-Imitation, Transparent, Marmorimitation etc.) nicht herstellen, sondern nur geringere Sorten. — Die japanischen Arbeiter begnügen sich mit geringerer Bezahlung, leisten aber auch entsprechend weniger; die Qualität, der innere Wert einer Arbeit ist immer von der kulturellen Höhe des Arbeiters abhängig, und die äußere Kultur pflegt mit der inneren gleichen Schritt zu halten. Der japanische Fabrikant ist also bezüglich der Arbeiterverhältnisse kaum besser daran als der europäische. — Merkwürdig ist, daß die Japaner in ihrem Land keine Raffinier-Anstalt für Kampfer haben; nicht raffinierter Kampfer ergibt aber nur schlechte Zelluloid-Qualitäten, d. h. er ist überhaupt nur zu minderwertigen Sorten zu gebrauchen. Zum Raffinieren müßten die japanischen Zelluloidfabriken ihren Kampfer ins Ausland schicken, was mit großen Kosten verbunden ist. Der japanische Staat wird wohl darum den Zelluloidfabriken in seinem Lande den Kampfer besonders billig, d. h. erheblich billiger wie auf dem Weltmarkt, abgeben; sollte Japan aber den Weltmarktpreis für Kampfer wesentlich erhöhen, so würde in Europa nur noch synthetischer Kampfer benützt werden; der heutige Preis von Mk. 3.— bis 4.— für japanischen Kampfer wird nie wieder zu der alten Höhe von Mk. 6.— bis 8.— oder sogar Mk. 10.— gebracht werden können. –s

A. Jaeckel, Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie.)

Zuschneiden und Ausstanzen. Älteres und ausgetrocknetes Material läuft bei der Verarbeitung nicht so sehr zusammen wie frisches, deshalb muß natürlich das letztere länger zugeschnitten werden wie das erstere. Zum Pressen nimmt man zweckmäßig gut ausgetrocknetes Material, zum Biegen und Aufziehen kann es etwas weniger ausgetrocknet sein. — Zu altes Material wird durch Einlegen in heißes Wasser oder in Spiritusdämpfe vorher einige Zeit erweicht. — Größere Platten schneidet man auf der Papierschere bezw. Kreissäge zu. — Das Ausstanzen des Materials geschieht unterm Balancee oder der Schlagradpresse; zu diesem Zwecke werden die Stanzmesser aus gutem Stahl hergestellt und zwar in beliebig passenden Formen. Zum Ausstanzen legt man mehrere Platten aufeinander, heftet sie zusammen und stanzt sie gleichzeitig aus, nachdem man ganz starke, harte Pappe oder Holzplatten als Unterlage eingesetzt hat. Das Stanzmesser wird oben im Balancee befestigt und das auszustanzende Material einfach immer vorwärts geschoben, oder aber man setzt das Messer auf die Zelluloidplatte, schlägt mit dem Balancee aus, setzt das Messer weiter usw. — Das Ausschneiden runder, ovaler oder kantiger Platten kann man auch durch Einritzen besorgen; zu diesem Zweck fertigt man aus Blech eine Schablone, die man auf die Zelluloidplatte legt, ritzt nun mit einem Spitzbohrer oder scharfen Messer (evtl. auch Zirkel) das Material nach der Schablone ein und drückt dann die Platte wie Glas heraus; dies geht jedoch nur bei schwächerem Material, während bei großen stärker das Zuschneiden auf der Kreis-, Band- oder Laubsäge erfolgt. — Beim Zuschneiden auf der Säge ist besonders darauf zu sehen, daß die Säge nicht trocken läuft; entweder muß die Säge in Wasser laufen oder aus einem Tropfkasten, der über ihr angebracht ist, muß beim Zuschneiden fortwährend Wasser tropfenweise auf dieselbe fallen. Das ausgeschnittene Material muß von anhaftenden Spänen gereinigt werden. Die Artikel, die gedrechselt oder gedreht werden, wird in den meisten Fällen der Drechsler die Sachen einfach beim Drehen auf der Hand abstechen und dann das Material im Stück herausschieben und weiter drehen.

A. Jaeckel, Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie.)

Ausputzen, Kitten und Säubern. Bei allen Fabrikationsarten, sei es Biegen, Pressen, Blasen usf., müssen die Gegenstände oder einzelne Teile derselben erst noch nachgearbeitet, sauber gemacht und vielfach auch abgegratet, d. h. vom überschüssigen Rohmaterial (Abfall) befreit werden, ehe der Artikel weiter bearbeitet werden kann. Durch die Notwendigkeit, das Material am Rande durch die Form festzuhalten, ferner beim Pressen, indem durch den Druck der Patrize auf die Matrize Material abfließt, entsteht Abfall, ebenso beim Ziehen, Pressen unter Wasser, Dornpressen in der Spindelpresse, beim Aufziehen, Drehen, Fräsen etc. Die Gegenstände werden aus dem Abfall herausgebrochen, event. herausgeschnitten, dann wird mit einem Schaber (aus Dreikantfeilen) oder Messer der Rand sauber verputzt; glatte Ränder kann man durch Abfeilen erhalten. Abgraten und Saubermachen wird einfacher, wenn alle Formen so gearbeitet werden, daß die Ränder um den Stempel in der Form scharfkantig ausgearbeitet werden und fest aufeinander pressen; hierdurch wird das Material um den Gegenstand herum so dünn wie Papier gedrückt (es wird „abgequetscht"). — Es ist vielfach zweckmäßig (besonders bei sehr dünnem Material), einen ganz schmalen Rand des Abfalles anfangs noch stehen zu lassen und letzteren dann, nachdem der Gegenstand gekittet und trocken geworden ist, mit fortzunehmen und zu verputzen oder abzudrehen. — Einfache runde, ovale, auch eckige Sachen (Massenartikel) kann man durch Ausstanzen oder Abschlagen vom Abfall befreien. Um den Abfall auszuschlagen, werden in der Fasson der betreffenden Artikel passende Stanzen angefertigt, deren Ränder messerscharf sind und dort aneinanderschlagen; hierbei wird dann beim kräftigen Zuschlagen der innere Rand des Abfalles von dem Gegenstand losgetrennt. Das Ausstanzen nimmt man mit den gewöhnlichen Stanzmessern unter der Balancepresse vor. — Will man dem Artikel gleichzeitig die vorgeschriebene Höhe oder Länge geben, so benutzt man die Drehbank und läßt dabei gleich den Preßrand mit abstechen. — Bei Artikeln, bei denen es sich um glatte Flächen handelt, hobelt man am besten die auf- oder aneinander zu kittenden Ränder der Flächen vorher genau gerade. — Zum Saubermachen der Artikel und dgl. benutzt man eine Sandscheibe (auf ein glattes Brett gespanntes Sandpapier). Vor dem Zusammenkitten der einzelnen Teile oder Gegenstände ist sauberes Waschen nötig; etwaige Schmutz- und Fettteile an dem Material lassen Aceton oder Lösung an diese Stellen nicht heran und verhindern so die Verbindung des Materials. Das Waschen wird in Soda- oder Seifenwasser vorgenommen (gründliches Bürsten), hiernach spült man in reinem Wasser gut nach. –s

Fellen, Fortschritte in der Starkstromkabel-Industrie. (Kriegst. Ztschft.)

Zur Isolation von Kabeln war lange Zeit nur Guttapercha, Kautschuk oder Jute bekannt; für Unterseekabel ist auch heute noch Guttapercha das einzige gebräuchliche Isoliermaterial; für Starkstromkabel kommt dieselbe wegen ihres hohen Preises nicht in Frage. Seit etwa 10 Jahren werden unterirdische Starkstromkabel mit Papier isoliert; dieses Papier muß bei möglichst hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit mechanisch fest und wenig hygroskopisch sein. Das Papier wird in schmalen Streifen spiralförmig um die Kupferadern gewickelt; je höher die Spannung ist, die das Kabel übertragen soll, desto stärker muß naturgemäß die Papierlage sein. — Die papierisolierte Ader wird in Vakuumtrockenapparaten von aller Feuchtigkeit befreit und in großen Behältern mit einer Imprägniermasse getränkt, die das Papier gegen das Eindringen von Feuchtigkeit schützt und seine Isolationsfähigkeit erhöht; ihre Zusammensetzung ist das Geheimnis der einzelnen Fabriken und von außerordentlicher Wichtigkeit für die Leistung des ganzen Kabels. Die Kabel werden durch einen Bleimantel gegen Nässe geschützt, der wiederum eine Schutzarmierung erhält aus einer Jute-Umspinnung, Eisenband und einer zweiten Jute-Hülle. –s

Theobald, Das Papier als Ersatz der Goldschlägerhaut. (Die Welt der Technik).

Unter Goldschlägerei versteht man die eigenartige Technik, welche die Herstellung des Blattgoldes bezweckt; mit einem zu Blattgold ausgeschlagenen Fünfmarkstück kann man eine Reiterstatue vergolden, so weit geht die Verdünnung. Man verwendet beim Feinschlagen die sog. Goldschlägerhaut, welche durch sehr langwierige und mühsame Zurichtung erhalten wird. Eingesalzen in den Handel kommende Ueberzüge des Blinddarms des Rindes werden nach dem Auswaschen so auf Rahmen gespannt, daß sie die glatten Innenseiten nach außen kehren. Nachdem man dann zwei solcher Häutchen mit den glatten Seiten aneinander geklebt, geglättet und getrocknet hat, werden beide Seiten dieser „Doublette" mit Weinessig behandelt und mit alkalischen Massen gereinigt, um Fleischfasern, Fett usw. zu beseitigen. Nach wiederholtem Trocknen reinigt man sie ein zweites Mal, indem man sie mittels eines mit gepulvertem Bimsgips bestäubten Filzes abreibt. Wieder abgespült und getrocknet erhalten sie einen Anstrich mit Hausenblasenlösung, Muskat, Kampfer und Gewürzabkochungen. Diese Behandlung wird auf jeder Seite der Häutchen einzeln und zwar dreimal vorgenommen und jedesmal wird getrocknet. Nach einem beiderseitigen Anstrich mit Eiweiß schneidet man die guten Stellen der Häutchen in die für den Goldschlägerprozeß geeigneten Größen, wobei etwa 50 Prozent Abfall entsteht*). Früher hat man zu Goldschlägerformen schon papierartige

---

*) Nebenbei bemerkt hat man schon 1283 und neuerdings wieder solche Goldschlägerhaut für die Hülle von Freiballons benutzt. Die etwa 90×30 cm großen Häutchen sind außerordentlich leicht und

Digitized by Google

Massen benutzt, wie Theophilus im 12. Jahrhundert mitteilte (folia pergamenam graecam, quae fit ex lana ligni).

Neuerdings bemüht man sich wieder, derartige Ersatzstoffe einzuführen. F. Hennig in München (D. R. P. 119 267 und 125 567) hat zunächst systematische Versuche über die Eigenschaften der bisher bekannten Zwischenlagen angestellt und kritisiert deren Nachteile dahin: Pergament gestattet nur eine Dehnung des Metalles zu einer Dünne, die von der verlangten weit entfernt ist; Pergamentpapier erlaubt das Metall etwas dünner auszuschlagen, haftet aber bei Ueberschreiten dieser Grenze so fest an dem Metall, daß sich dieses nicht mehr ablösen läßt; die Goldschlägerhaut endlich setzt bereits eine erhebliche Verdünnung des Metalles voraus, ehe sie gebraucht werden kann und erlaubt — wegen ihrer natürlich beschränkten Abmessungen — auch nur kleine Maße des geschlagenen Metalls. — Dagegen soll Pergamynpapier auch allen Richtungen entsprechen; zur Herstellung desselben wird — nach einem besonderen Verfahren gekochte — Sulfitcellulose langsam bis zur Annahme eines gelatinösen Aussehens gemahlen; nach dem Passieren wird der Stoff langsam getrocknet, maschinell angefeuchtet und unter hohem Druck durch eine große Zahl geheizter Satinierwalzen geführt. —

Jakob Heinrich in Furth (D. R. P. 115 398) verfährt zur Herstellung einer Papiermembrane in folgender Weise: Nahezu fertiges und zähes holzstofffreies Papier von 25 bis 50 gr pro qm wird in warmem weichem Wasser eingeweicht, welches mit einer Borax- oder Alaunlösung versetzt ist. Nach dem Aufspannen auf Rahmen bestreicht man das Papier erst mit Eiweiß, dann mit Hausenblasenlösung zunächst auf der einen und nach dem Trocknen auf der andern Seite und behandelt es weiter wie die Goldschlägerhäutchen in denselben Stadien. —

In der Feingoldschlägerei haben die Ersatzstoffe bisher nur die erste Form (Pergamentform, Quetschform) und hier allein noch die zweite Form (erste Hautform, Lothform) zu verdrängen vermocht, während das Feinschlagen nach wie vor in der Hautform (Dünnschlagform) erfolgt. Eine Papierform hält 40 bis 50 Anschlagprozesse aus und muß dann fortgeworfen werden, doch kosten 400 Blatt Formpapier nur Mk. 6.50, die gleiche Zahl Häutchen der Lothform dagegen etwa Mk. 50 —, der Dünnschlagform sogar bis Mk. 75 —. Für die Dünnschlagform des Feingoldschlägers hat man einen Ersatzstoff noch nicht gefunden. Dagegen gelingt es Tombach und Messing durchweg in Papierformen auszuschlagen, so daß der Maschinenhammer hier immer mehr Terrain gewinnt. -s.

Patent-Bericht.

Kunstleder, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

Britisches Patent Nr. 1639/1910. Ernst Reidel in Mannheim. Herstellung von Kunstleder. Man imprägniert eine Faserunterlage mit nach dem Verfahren des britischen Patentes Nr. 225/1910 hergestellten Mischungen. K.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b).

Britisches Patent Nr. 7917/1910. Walter Edwin Wind und Richards in London. Herstellung isolierender plastischer Substanzen. Man mischt Asbest mit künstlich festgemachtem Teer (der von dem Leichtöl befreit ist) oder entwässertem Teer. K.

Britisches Patent Nr. 8447/1910. Dr. Waldemar Merckens und [illegible] in Cassel. Nichtbrennbarer durchsichtiger Film. Besteht aus Zelluloseestern (mit einem Essigsäurerest und einem Säurerest verschiedener Art) und Estern der Phenole, Kresole und Naphthole bzw. deren im Kern substituierten Derivaten. K.

Britisches Patent Nr. 19287/1910. Dr. Wolfgang Ostwald in Berlin und Walter Ostwald in Wilmersdorf bei Berlin. Verfahren zur Regelung der Umbildungen organischer Substanzen durch Autoxydation oder Polymerisation. Man setzt zu Kautschuk, Guttapercha und anderen der Veränderung unterworfenen organischen Stoffen neutrale und basische aromatische Stickstoffverbindungen oder basische heteroorganische Substanzen und Alkaloide. K.

Britisches Patent Nr. 14287/1910. Luigi Mario Baschieri in Mailand. Verfahren und Apparat zur Druckbehandlung von Kautschuk. Der zerkleinerte Kautschuk wird mit Terpineol oder einem Terpenderivat gemischt und das Gemisch mit Dampf behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 21730/1910. Dr. Amandus Bartels in Harburg a. d. Elbe. Herstellung von Hornersatzstoffen aus Kasein. Gepulvertes Kasein wird in möglichst wenig Wasser (10—12 Teile Wasser auf 100 Teile des Gemisches von Kasein und Wasser) unter Hochdruck und Hitze geknetet und dann zu Platten usw. gepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 22309/1910. Henry Vincent Walker in Newark (New Yersey). Herstellung neuer Lösungsmittel für Pyroxylin u. dgl. Man unterwirft eine wässerige Lösung eines Hypochlorits eines fixen Alkalis der Einwirkung eines fixen Alkalibikarbonats, wobei unterchlorige Säure entsteht, die frei von Chlor ist, und hierauf läßt man diese Säure auf ein Gemisch von Olefinen oder Ceraphthen. K.

Britisches Patent Nr. 26132/1910. Henri Dugny und Victor Hanel in Paris. Herstellung und Mischung von Kautschuk und anderen plastischen Massen. Man mischt Kautschuk und z. B. Viskose, vulkanisiert das Gemisch mit einer Lösung von Schwefelchlorid in Mineralspiritus und wäscht es alsdann mit einer alkalischen Flüssigkeit aus. K.

Französisches Patent Nr. 13659, Zusatz zu Patent Nr. 410725. Henry Danzer. Verbesserung bei der Herstellung von Films. Die Undurchdringbarkeit und Festigkeit der Films wird dadurch herbeigeführt, daß man die erforderliche Nitrozellulose mit Hilfe eines stickstoffarmen Nitriergemisches herstellt. K.

Französisches Patent Nr. 421790. Intercontinental Rubber Company. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Kautschuk oder dgl. aus solchen enthaltenden Pflanzen. Die Pflanzenteile werden zerkleinert (zwischen harten Walzen) in einem Wasserbad und der dann obenauf schwimmende Gummi wird weggenommen. In der Patentschrift ist ferner ein die Durchführung dieses Verfahrens unter guter Zirkulation der Flüssigkeit gestattender Apparat beschrieben. K.

Französisches Patent Nr. 424020. Paul Claude Jacquemin und Robert Emil Eugen Hérand. Stoff bestimmt, Glas, Zelluloid, Glimmer, Gelatine und andere ähnliche Materialien bei ihrer Verwendung zu ersetzen. Man mischt Fischleim, Gelatine, Meeresalgen, Lichen, Glyzerin, Alkalisilikat, Alkohol und Glycose, filtriert das Gemisch bei wenigstens 70° C und bringt die Flüssigkeit auf ebene Platten auf, trocknet sie und taucht sie in ein Bad von destilliertem Wasser und Eiweiß. Schließlich gibt man einen Ueberzug mit Hilfe eines Gemisches von Zaponlack, Terpentin, Nitrozellulose, Kolophonium, Zelluloid und Alkohol (90%) und Methyläther. K.

Französisches Patent Nr. 421961. Herbert Henry Tarver. Herstellung von Gegenständen aus altem Gummi, Ebonit, Vulkanit oder ähnlichen Substanzen. Man unterwirft die zerkleinerten Abfälle der Einwirkung heißer Dämpfe einer die Erweichung der Teilchen herbeiführenden Säure (z. B. Phenol) und zwar mit soviel der letzteren, daß die Abfälle von neuem geformt und vulkanisiert werden können. Dann erhitzt man sie auf etwa 137° C und erhält sie unter Druck. K.

Amerikanisches Patent Nr. 989662. Edwin Taylor in Brooklyn. Herstellung einer Ton enthaltenden Masse. Man mischt Ton mit teilweise vulkanisiertem Oel und Schwefel und erhitzt dann zwecks vollständiger Vulkanisierung. K.

Amerikanisches Patent Nr. 991841. William E. Gardner in Pittsburg (Pennsylv.). Widerstandsfähige Masse. Die Masse enthält Talk, Knochenasche und eventuell Glimmermehl. K.

D. R.-Patent Nr. 234213 vom 26. 10. 1909. Thomas Gare in New Brighton, England. Vorrichtung zum Pulverisieren von vulkanisiertem Gummi. Die Gummistücke werden einer sich drehenden raspelartig wirkenden Schleiffläche mittels der sich drehenden, geriffelten Walze m zugeführt. Ueber der Walze m sind im Rahmen s mehrere Druckfüße r mit Bolzen t geführt, die durch Federn a nach unten gedrückt werden. Der Rahmen s kann in Ständern n mittels Stifte p und Löcher q in verschiedener Höhe eingestellt werden. Die Stifte 3 und 4 begrenzen die Abwärtsbewegung der Druckfüße r. K.

Französisches Zusatz-Patent Nr. 13410/401176. Société Française du Tunnel et de Canalisation und Albert Raémont in Frankreich. Verfahren zur Herstellung rohrförmiger Gegenstände aus Asbest und Kautschuk. Die Gegenstände werden durch Wickeln eines auf beiden Seiten mit Kautschuk überzogenen Asbeststreifens um einen Dorn hergestellt.

---

von großer Gasdichte, so daß sie eines besonderen Dichtungsmaterials nicht bedürfen, wenn sie — in zwei bis achtfacher Lage übereinander gehabt — gut eingefaltet sind.

Digitized by Google

Die gewünschte Gestalt erhält man durch entsprechendes Zuschneiden des Materialstreifens. H

Französisches Patent Nr. 423899. Gustave Neef in Frankreich. Maschine zum Ueberziehen von Stahlbändern mit Zelluloid, Kautschuk, Kunstgummi, Guttapercha und ähnlichen Stoffen. Am Boden eines Zylinders, in dem sich die zu verarbeitende Masse befindet, sind mehrere Mundstücke vorgesehen, durch die die Stahlbänder hindurchgezogen und dabei mit Masse umpreßt werden. Hierzu wird die Masse aus den Mundstücken durch einen Kolben herausgepreßt, der durch Schnecke 1 und Schneckenrad 2, welches auf der Schraubenspindel 3 des Kolbens sitzt, bewegt wird. Die Stahlbänder 4 sind von einer Rolle 5 durch die Mundstücke geführt und an einer Traverse 6 befestigt, welche durch die Ketten 7 an Führungen 8 entlang gezogen wird. Die fertigen Bänder dienen als Fischbeinersatz z. B. bei Korsetts, Kragenstützen usw. H

Französisches Patent Nr. 423965. Charles Lorenz Wallnerenga in England. Presse zur kontinuierlichen Herstellung von Gegenständen aus Kautschukpulver. In einem nach oben trichterförmig erweiterten Zylinder 1 bewegt sich der Kolben 2, welcher mit dem Schwinghebel 3 verbunden ist. Die abwechselnd an diesem Hebel angreifenden Druckwasserkolben 4 und 5 bewirken das Senken und Heben des Kolbens 2. Der gepulverte Kautschuk, welcher in den Trichter des Zylinders 1 eingefüllt wird, wird durch den Kolben 2 in kleinen Portionen in den Zylinder 1 gepreßt, tritt in den an diesem unten angeschlossenen Metallschlauch 6 und gelangt zu einem Erhitzer 7. Dieser befindet sich in einem Ölbade 8, das auf die zum Vereinigen der Kautschukteilchen erforderliche Temperatur erhitzt wird. Im Erhitzer sind gelochte Zwischenwände 9 vorgesehen, durch die der Kautschuk gut gemischt werden soll. Das Rohr 10 führt aus dem Erhitzer zu einem Mundstück 11, aus dem der geformte Gegenstand ohne Unterbrechung heraustritt. H

Französisches Patent Nr. 423966. The Millwall Rubber Co. Limited in England. Vorrichtung zur Herstellung von Wand- oder [illegible] aus gepulvertem vulkanisiertem Kautschuk. Eine Anzahl von Formen 1, 2, 3, 4, 5, 6 ist durch lösbare Kupplungsstücke 7 zu einer Kette verbunden, die durch eine Winde 8 von Zeit zu Zeit um das Stück 9 vorwärts gezogen wird. Die Form 6, welche hierbei auf den Tisch unmittelbar vor der Winde gelangt, wird von der Form 5 abgekuppelt und zu dem Tisch 10 gebracht, der frei geworden ist. Hier wird der Deckel der Form abgehoben und ebenso wie die Form gereinigt, worauf diese sodann mit der Form 1 zusammengekuppelt wird. Beim nächsten Arbeitsgang der Winde 8 kommt die gereinigte Form auf einen Heiztisch 11 und wird dort mit Kautschukpulver gefüllt und verschlossen. Nach und nach passiert jede Form zunächst die geheizte Presse 12, dann die gekühlte Presse 13 und wird auf dem Tische 14 geöffnet. Zum Handhaben der Formen sind entsprechende Hebevorrichtungen 15 und 16 vorgesehen. H

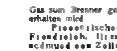
Französisches Patent Nr. 424044. The New Eccles Rubber Works Limited in England. Maschine zur Herstellung von Kautschukbällen. Aus zwei übereinander liegenden Kautschukplatten werden durch die gleichzeitig gegeneinander bewegten Stanzen 1 und 2 zwei ungleich elliptische Stücke ausgestanzt, die derart zueinander angeordnet sind, daß die Hauptachsen der Ellipsen senkrecht zueinander stehen. Beim weiteren Vorwärtsgang der Stanzen werden infolge der entsprechenden Gestaltung derselben die Kautschukstücke an den Rändern zusammengedrückt, so daß sich geschlossene Ballwerkstücke ergeben, die in der üblichen Weise in Formen vulkanisiert werden. Während die untere Kautschukplatte unmittelbar auf der Stanze 2 ruht, wird die obere auf zwei federnd gelagerte Auflager 3 gelegt. Der Antrieb der Stanzen erfolgt durch die Exzenter 4 und 5 auf der Welle 6, die durch den Handhebel 7 gedreht wird. H.

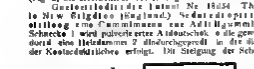
Französisches Patent Nr. 431470. Maurice Bouchet in Frankreich. Tragbare Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einem hohlen Körper 1 (Fig. 1 und 2), dessen Gestalt denjenigen Gegenständen entspricht, die vulkanisiert werden sollen. In dem Körper 1 ist eine Spirituslampe 2 angeordnet, deren Verbrennungsgase an der Heizfläche 3 entlangstreichen und durch das Sieb 4 entweichen. Die Verbrennungsluft tritt durch die Oeffnungen 5 und 6 zu. In einem Hohlraum 7 befindet sich ein Flügelrad 8 in einer Legierung, welche bei einer bestimmten Temperatur (Vulkanisationstemperatur) flüssig wird. Unter dem Einfluß einer Feder 9 dreht sich dann das Flügelrad 8 bis die Klappe 10 sich auf die Oeffnung 5 legt und diese verschließt. Da nunmehr nur noch durch die Oeffnung 6 Luft in den Körper 1 eintreten kann, wird die Heizwirkung der Lampe 2 soweit verringert, daß keine Temperatursteigerung eintritt, vielmehr eine bestimmte Zeit hindurch die Vulkanisationstemperatur aufrecht erhalten bleibt. Die Figur 3 zeigt die gleiche Einrichtung mit einer Gaslampe. Hier schlägt die Klappe 10, sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, auf den Hebel 11 und schließt damit das Gasventil, während [illegible] Neben ihr nur noch

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3





Gas zum Brenner gelangt, daß die erreichte Temperatur aufrecht erhalten wird. H

Französisches Patent Nr. 424997. Victor Roydier in Frankreich. Herstellung von Gegenständen vom Ansehen von Zellhorn, wie Kämmen, Spangen, Nadeln, Schnallen und anderes. Die Gegenstände werden aus dünnen Zelluloidplatten hergestellt und erhalten durch entsprechende Prägung, Anordnung von Verstärkungsrippen (Fig. 1) oder Umbördelungen (Fig. 2) die erforderliche Versteifung. H

Fig. 1

Fig. 2.

Englisches Patent Nr. 18454. Thomas Gare in New Brighton (England). Schneckenpresse zur Herstellung von Gummimassen aus Abfallgummi. Mittels der Schnecke 1 wird pulverisierter Altkautschuk in die gewünschte Form durch eine Heizkammer 2 hindurchgepreßt, in der die Vereinigung der Kautschukteilchen erfolgt. Die Steigung der Schnecke nimmt nach dem Mundstück 3 hin allmählich zu, so daß das Material in der Schneckenachse austritt. Das Lochprofil der Schnecke ist dem Querschnitt des zu formenden Gegenstandes gleich oder nähert sich diesem nach dem Mundstück hin allmählich. Die Schneckenzylinderwand hat Öffnungen 5, die ein Austreten der zwischen den Kautschukteilchen vorhandenen Luft gestatten. H

Amerikanisches Patent Nr. 989796. Frank A. Higgins in Milwaukee. Gummistoff. Ein weitmaschiges Asbestgewebe wird auf beiden Seiten mit einer Gummimasse überzogen, die Eisenoxyd und metallisches Eisen enthält. Hierbei wird ein solcher Druck angewendet, daß die Gewebemaschen völlig mit Gummi ausgefüllt werden. Zur Erzielung größerer Festigkeit verwendet man ein Gewebe, dessen Fäden einen Kern aus Messingdraht enthalten. H

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland. Tarifnummer 814. Zugeschnittene Zellhornröhren. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die an dem Prüfungsamt vorgelegten Warenproben stellen sich dar als 36 cm lange, polierte Röhren aus Zellhorn von verschiedenem Durchmesser. Die Röhren sind auf ein genau bestimmtes Maß (36 cm) zugeschnitten; sie sollen nach weiterer Verarbeitung (Ausmessen, Polieren) zu Fahrradpumpen zusammengesetzt werden. Derartige Röhren sind als feine Waren erkennbare, eingearbeitete Stücke aus Zellhornröhren zu verzollen (Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziff. 2). Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 811 und 812. Zellstoffwatte. Zollsätze 21 Mk., 20 Mk. und 1 Mk. für einen Doppelzentner. Es sind drei Warenproben vorgelegt. Probe 1 ist die als Verbandwatte bezeichnete; sie besteht aus gebleichtem, chemisch reinem Zellstoff. Probe 2 (Polsterwatte) besteht aus ungebleichtem Zellstoff. Probe 3 (Bijouteriewatte) besteht aus gebleichtem Zellstoff. Sämtliche Muster sind zusammengesetzt aus einer größeren Anzahl durch Pressung zu einem Gebilde vereinigter sehr lockerer, aber doch zusammenhängender Fasergebilde; die einzelnen Faserlagen der als Bijouteriewatte bezeichneten Ware sind etwas dichter und haben mehr die Eigenschaft eines kreppartigen Seidenpapieres, während sie bei den beiden anderen Mustern ein lockeres, filzartiges Vlies darstellen. Nach den Angaben des Einsenders soll die Verbandwatte entkeimt und nicht entkeimt in Aufmachungen von 1 bis 1 kg und von 5 bis 50 kg eingeführt werden. Daß bei allen drei Proben Zellstoffwatte vorliegt, ist durch das Gutachten eines Sachverständigen bestätigt. Probe 1 ist zu verzollen: a) wenn sie entkeimt (sterilisiert) ist, als zu Heilzwecken zubereitete Watte nach der Tarifnummer 811, und zwar in Aufmachungen von 1 kg oder darunter mit 21 Mk., in Aufmachungen von mehr als 1 kg mit 20 Mk. für einen Doppelzentner, b) wenn sie nicht entkeimt ist, wie Watte aus anderen Spinnstoffen als Seide nach der Tarifnummer 811 mit 1 Mk. für einen Doppelzentner. Wie entkeimte Watte wird auch die mit Karbolsäure, Jodoform oder [illegible] getränkte Zellstoffwatte verzollt. Proben 1 und 3 sind wie Watte aus anderen Spinnstoffen als Seide nach der Tarifnummer 812 mit 1 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellstoff" sowie Stichwort „Watte" Ziffern 1 und 2 und Anmerkung 1. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 698. Unglasierte oder einfarbige Zement-Trottoirplatten. Zollsatz 1 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe, eine durch hydraulische Pressung geformte Platte besteht nach Angabe des Einsenders aus Zement, Sand und Kleingeschläge. Sie mißt 30 cm im Geviert und ist auf der oberen Seite durch durchgezogene Rillen in 25 Quadrate (Kuppen) von gleicher Größe eingeteilt. Die Platten sollen mit und ohne Kuppen, und zwar teils in grauer Naturfarbe ohne Anstrich und teils eingefärbt eingeführt werden. Derartige Zementplatten sind nach der Tarifnummer 698 mit 1 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zementwaren" Ziffer 1. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 708. Asbestfiltermäntel. Zollsatz 60 Mk. für einen Doppelzentner. Die im Handel als Asbestfilzmäntel bezeichnete Ware, die Dampf- und Heißwasserleitungsröhren als Wärmeschutz umhüllen soll, in Längen von etwa 1 m bei verschiedenen Weiten (zwischen 75 und 350 mm) eingeführt werden soll, besteht aus drei aufeinander geleimten, röhrenförmig zusammengebogenen Streifen von Asbestpappe (innen), Filz aus groben Tierhaaren (in der Mitte) und durch Tränken mit Asphalt oder dergleichen wasserdicht gemachtem Jutegewebe (außen). Die Asbestpappe ist etwa 4 mm, die Filzschicht etwa 11 mm stark, das Jutegewebe ist in einfacher Lage vorhanden. Auf den beiden aufeinanderstoßenden Rändern des Gewebes sind in gewissen Abständen eiserne Schnurhaken angebracht; mittels eines durch die Haken hin- und hergeführten Eisendrahtes werden die zusammengebogenen Streifen um eine Röhre oder einen Schlauch zusammengehalten. Die Schnürvorrichtung ermöglicht ein leichtes Anbringen und Abnehmen der Röhrenbekleidung. Die Ware ist, da ihr die Asbestpappe den wesentlichen Charakter verleiht, als eine anderweit nicht genannte Ware aus Asbestpappe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis „Asbestwaren" Ziff. 1 und Vorbemerkung III Absatz 1. Herstellungsland ist England. J. H.

Ueber Kunstseidefabrikation in Rußland. Die Kunstseide ist in Rußland während der letzten 5—6 Jahre ein gut eingeführter und beliebter Artikel geworden. Bis 1910 wurde der Konsum ausschließlich durch belgische und deutsche Fabriken gedeckt, und der Preis schwankte für gefärbte Kunstseide zwischen Rubel 173 bis 200 per Pud franko Moskau, d. i. Rubel 10.56—12.21 per kg. — Der hohe Preis für Kunstseide ist dem sehr hohen Zollsatze zuzuschreiben; der Zollsatz für gebleichte (aber nicht gefärbte) Kunstseide beträgt Rubel 64.— per Pud, d. h. fast 4 Rubel per kg, und für gefärbte Ware Rubel 80 per Pud oder ca. Rubel 4.90 per kg.

Eine Zollsatzverminderung ist nicht zu erwarten, da die am meisten interessierten Personen ihren ganzen Einfluß aufwenden, um die Zollsätze eher in die Höhe zu treiben, als herabzusetzen. Dieser hohe Schutzzoll ermöglichte es einigen Gruppen von Kapitalisten, sogar in den kritischen Jahren 1906—1908 einige Gesellschaften für Kunstseidefabrikation zu gründen. Da es gerade in diesen Jahren sehr an inländischem Kapital fehlte, so besteht das Aktienkapital der jetzt existierenden Gesellschaft zum größten Teil aus belgischem Gelde.

Die Versuche, Fabriken zu gründen, beschränkten sich hauptsächlich auf das Nitroverfahren (Chardonnetverfahren), und es wurde sogar eine kleine Fabrik bei Bogorodsk (Moskauer Gouvernement) gebaut und mit den notwendigsten Maschinen soweit ausgerüstet, daß man mit einer Vorratshaltung von 20 kg täglich den Betrieb aufnehmen konnte. — Aber schon nach einigen Wochen mußte der Betrieb aufgegeben werden, weil die zuständigen Behörden allerlei Schwierigkeiten machten wegen der Herstellung der Kollodiumwolle, die bekanntlich das Ausgangsmaterial in diesem Verfahren ist. Außerdem ist man auf derartig große Schwierigkeiten bei der Beschaffung des mit Aether und „Metylol" denaturierten Alkohols gestoßen, daß es klar wurde, wie unrentabel das Nitroverfahren für Rußland ist. — Nach demselben Verfahren (aber in Teil einer Modifikation) gedenkt man jetzt in der im Bau begriffenen Fabrik in Tomaschew (Russ.-Polen) arbeiten zu wollen. Kenner der russischen Verhältnisse sehen dem Erfolge dieser Neugründung sehr pessimistisch entgegen. In der Tat ergeben gut durchgeführte Kalkulationen einen Selbstkostenpreis von Rubel 8—9 per kg, was in diesem Falle ungünstig sein dürfte, wenn der Preis der Kunstseide von der schon arbeitenden russischen Viskosegesellschaft noch weiter herabgedrückt wird.

Die einzige Kunstseidefabrik, die jetzt arbeitet, ist die Fabrik in Mitischtschi an der Nordbahn. Die Fabrikation geschieht dort nach dem Viskoseverfahren, welches es ermöglicht hat, die Herstellungskosten auf 5—5½ Rubel per kg herabzusetzen. Die Russische Viskosegesellschaft ist mit den belgischen und französischen Gesellschaften eng verknüpft. Sie stellt schon seit Januar 1910 ca. 200 bis 220 kg täglich her und beabsichtigt die Produktion noch im Laufe dieses Jahres auf 350 kg zu steigern. Trotzdem die Ware noch vieles zu wünschen übrig läßt, wird dennoch alles glatt verkauft und zwar zu einem Durchschnittspreis von Rubel 9.20 per kg gebleichter Seide. Unglücklicherweise kann diese Fabrik ihre Produktion kaum über 550 kg per Tag steigern, da bei der Gründung [illegible] daß fehlerhafte Meinungen unerfahrener Leute berücksichtigt werden mußten. Schon die Lage der Fabrik an einem Bach, der im Sommer und Winter fast denselben Zustand hat, schafft die denkbar größten Schwierigkeiten in der Abwasserfrage; außerdem ist ein fortwährender Mangel an weichem und klarem Wasser schon jetzt sehr fühlbar, und dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die [illegible] Vorteil in der Ausnutzung aller [illegible] und ein (nur grober Unvorsichtigkeit zuzuschreibender) Unglücksfall die Anlagekosten fast um 50% verteuert haben.

Das Kupferoxydammoniakverfahren ist in Rußland nur durch ein russisches Konsortium vertreten, welches einer kleinen

Digitized by Google

deutschen Fabrik ihr Verfahren abgekauft hat. Man ist aber über die Vorbereitungen zu der Verwendung noch nicht hinausgekommen und scheint es dort am Notwendigsten zu mangeln.

Der Gesamtkonsum von Kunstseide in Rußland betrug im vergangenen Jahre ca. 230 000 kg, wovon die inländische Fabrik nur ca. 50 000 kg auf den Markt gebracht hat; also das Ausland immerhin noch den größten Teil lieferte. Deutsches Kapital und deutsche Kräfte könnten auf diesem Gebiete gute Früchte ernten und Besseres leisten. R. Odenwoge.

Die Aussichten in der Gummiindustrie. Das Jahr 1910 war wohl das schwierigste, das die deutsche Gummiindustrie in jüngster Zeit durchzumachen hatte. Im Beginn des Jahres 1910 hatte Rohgummi den schon hohen Stand von 10 sh. erreicht und stieg dann in den Monaten Februar, März, April bis 12 sh. 6 d., um dann unter nervösen Zuckungen den Markt bis zum 31. Dezember auf ca. 5,6 sh. zu halten. Der Preis von 12 sh. für Parakautschuk war eine Notierung, die selbst den ältesten Fachleuten der Industrie unbekannt war, und sie war um so unbequemer, als die Steigerung in die Monate fiel, die in besonderem Maße, mit Rücksicht auf die notwendigen Lager für den Sommer, für den Einkauf in Betracht kamen. Diese empfindliche Steigerung des Rohmaterials, deren Grund nicht allein zu suchen war in den spekulativen Manövern des Londoner Marktes, sondern auch in den plötzlich außerordentlich stark auftretenden Käufen Amerikas, ist an dem Ergebnis vieler Gummifabriken nicht ohne Einfluß vorbeigegangen. Wir erinnern nur an die Bilanz der Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon in Hamburg, die eine völlige Sanierung des Unternehmens zur Folge hatte, an den Millionenverlust der Deutschen Dunlopfabriken, an die Dividendenlosigkeit der Norddeutschen Gummi- und Guttaperchawerke vorm. Fonrobert. Die angeführten Beispiele geben aber absolut kein erschöpfendes Bild für das Ergebnis der Gummifabriken im Jahre 1910; sie zeigen vielmehr nur die großen Mißerfolge. Gelitten haben zweifellos, mit Ausnahme weniger, alle Gummifabriken. Die Ursache für die Mißerfolge des Jahres 1910 ist nicht nur zu suchen in den hohen Gummipreisen, sondern auch in den vielen Mißständen, die sich in den Verkauf von Gummifabrikaten eingeschlichen haben. Unqualifizierbares Unterbieten der Fabriken untereinander, das Gewähren von großen Garantien, außergewöhnliche, in anderen Industrien unbekannte Propagandaspesen haben wesentlichen Anteil an dem schlechten Ergebnis des Jahres 1910. Wenn sich aber die Erkenntnis erst durchgerungen haben wird, daß bei dem riesenhaften Bedarf, den die Gummifabriken zu decken haben, Raum für alle da ist und wenn, wie seit einigen Wochen, die Preise für Rohmaterial normale bleiben, werden die oben angeführten Mißstände aufhören, und es kann der Gummiindustrie wieder ein günstiges Prognostikon gestellt werden. Insbesondere ist zu erhoffen, daß die Zeiten hoher Rohmaterialpreise nie mehr wiederkehren werden, wenn unsere Plantagen das halten, was sie versprechen. Wenn dann die großen Anfuhren herankommen, wird kein Corner, keine Valorisation, kein Börsenmanöver in der Lage sein, Preise wie im vergangenen Jahre herauszubringen. Scharf wird allerdings die Konkurrenz unter den Gummifabriken bleiben. In besonderem Maße werden sich die Verhältnisse zuspitzen zwischen den reinen Gummifabriken und den den großen Elektrizitätsunternehmen angegliederten Gummiwerken, die infolge ihres nach Millionen zählenden eigenen Konsums mit geringeren allgemeinen Unkosten zu rechnen haben und somit den Konkurrenzkampf scharf aufnehmen können. Von diesen Werken dürfte wie bisher auch weiter eine gute Rentabilität zu erwarten sein. (Voss. Ztg.)

Das Kampfersyndikat ermäßigte die Preise um 25 Mk. pro 100 kg auf Mk. 375.—

Die **Henckel-Donnersmarck'sche Azetat-Fabrik in Sydowsaue** wurde in eine Gesellschaft m. b. H. unter der Firma Internationale Zelluloseester-Gesellschaft [illegible] mit Mk. 2 Mill. Stammkapital umgewandelt. Inwieweit die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld, die bekanntlich die Sydowsauer Viskose-Abteilung erworben haben, auch an diesem Objekt interessiert sind, geht aus der Kapitals-Veröffentlichung nicht hervor. Bewertet sind die Grundstücke mit Mk. 785 000, die Maschinen mit Mk. 110 000, die Vorräte mit Mk. 130 000.

Oesterreichische Granitol- (Kunstleder-) und Wachstuch-Fabrik G. m. b. H. in Wien, Seilerstätte 17 und Sternberg b. Olmütz. Geschäftsführer sind Ernst Hensel und Felix König in Wien.

Koch & Co. G. m. b. H. (Pappen- und Kunstleder-Fabrik) in Wandsbek. Unter dieser Firma wurde eine neue Gesellschaft mit beschränkter Haftung begründet, deren Zweck ist die Herstellung und der Vertrieb von Pappen und Kunstlederprodukten und ähnlichen Artikeln, insbesondere die Fortführung der zu Wandsbek unter der Firma Koch & Co. bestehenden, dem Kaufmann Nikolaus Konrad Adolf Koch in Hamburg gehörigen Pappen- und Kunstlederwerke sowie der unter der gleichen Firma betriebenen Zweiggeschäfte in Unter-Waldmichelbach im Odenwald, Kuhla in Thüringen, [illegible] bei Eger in Böhmen und Pirmasens in der Pfalz, endlich auch die Fortsetzung der Beteiligung der bisherigen Firma Koch & Comp. an den Firmen Chemische Fabrik Tondorf, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Wandsbek und Aschdenhammer Papier- und Filterstoff-Fabriken Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Unter-Waldmichelbach. Das Stammkapital beträgt 1000000 Mk.

Nürnberg. Die außerordentliche Generalversammlung der Bayerischen Zelluloidwarenfabrik vorm. Albert Wacker Akt.-Ges. in Nürnberg beschloß, das Aktienkapital um Mk. 1 Million auf Mk. 1,40 Mill. zu erhöhen und setzte den Mindestkurs für die neuen, für das Jahr 1911 zur Hälfte dividendeberechtigten Aktien auf 140 % fest. Die neuen Aktien wurden von einem Konsortium unter Führung der Darmstädter Bank übernommen, und zwar 150 Stück zu 155 %, die übrigen 250 Stück zu 162 %. Diese 250 Stück werden den bisherigen Aktionären im Verhältnis von 1 zu 4 zu 158 % angeboten. Von der Verwaltung wurde bemerkt, daß das Geschäft im 1. Semester des laufenden Jahres gut verlaufen und der Umsatz etwas höher gewesen ist als in der gleichen Zeit des Vorjahres. Das Hauptgeschäft der Fabrik liege aber erst im zweiten Semester.

Eine neue Kunstseidefabrik wurde unter der Firma Soie [illegible] Calmond in Lyon mit einem Kapital von zwei Millionen Francs gegründet.

Kongreſſe und Ausſtellungen.

Vom letzten Internationalen Kautschukkongreß. London 1911. Vom 24. Juni bis zum 14. Juli d. J. war in der Agricultural Hall in London die Internationale Kautschukausstellung geöffnet, während im Zusammenhange hiermit vom 3. bis 6. Juli ein internationaler Kongreß zahlreiche Forscher und Interessenten auf diesem Gebiete vereinigte. Die Ausstellung war überaus reichhaltig und bot viel Sehenswertes, so viel, daß an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten eingegangen werden kann. Erwähnt seien aus der sehr geschickt angeordneten, recht zentral gelegenen deutschen Abteilung der Stand der Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien, der eine vortreffliche Übersicht über die Verwendungsarten des Kautschuks in der Fabrikation bot, ferner die äußerst reichhaltigen Sammlungen der deutschen Kolonien und endlich der lebhaft besuchte Stand des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde, der durch zahlreiche, zum großen Teil neu konstruierte Modelle von Apparaten zur physikalischen, chemischen und mechanischen Kautschukprüfung die Aufmerksamkeit auf sich zog. Von Ständen anderer Länder sei in erster Linie der von Brasilien erwähnt, der unter anderem $^1/_{100}$ der Jahresproduktion an Para (etwa 2 t) und Cauchokautschuk enthielt. Von besonderem Interesse war ferner eine Probe vulkanisierten Kautschuks, die nach einem von einem Eingeborenen entdeckten Urverfahren hergestellt war; der Kautschuk soll dabei mit einem unbekannten Pulver vermischt, die Mischung geschmolzen und in Formen gegossen werden. Nach dem Erkalten soll die Vulkanisation beendet sein. Ueber die Zusammensetzung des betreffenden Pulvers ist aber vorerst noch nichts bekannt. Sehr wirkungsvoll war ferner die niederländische Ausstellung, die eine große Anzahl ausgezeichneter Rohkautschukproben vorzeigte. Hervorzuheben ist hier auch der Stand der Delfter Reichsprüfungsanstalt für Kautschuk, die unter anderem eine vollständige Laboratoriumseinrichtung zum Waschen, Mischen und Vulkanisieren von Kautschuk zeigte. — In der belgischen Ausstellung fielen besonders die Darstellungen auf, welche die Verbreitung humanitärer Bestrebungen im Kongo und die Bekämpfung der dort herrschenden Seuchen zum Ausdruck brachten. — Ceylon und die malayischen Staaten brachten ebenso wie eine große Reihe anderer Kautschuk liefernder Länder schöne Sammlungen von Rohkautschukproben. Synthetischen Kautschuk englischer Herkunft (aus Isopren) war auf zwei Ständen zu sehen, jedoch handelte es sich nur um kleine Laboratoriumsproben. Deutsche Erzeugnisse waren nicht ausgestellt. Dagegen wurden in der deutschen Abteilung wie überhaupt von den meisten Ländern zahlreiche [illegible] gezeigt.

Während so die Ausstellung selber für jeden Besucher eine Fülle wertvoller Eindrücke bot, läßt sich leider von dem gleichzeitig stattfindenden Kongreß nicht dasselbe behaupten. Vielmehr machte sich hier bedauerlicherweise ein Mangel an Organisation geltend, der von vornherein jeden Erfolg in Frage stellte. Während sonst bei internationalen Kongressen (z. B. für Materialprüfungen der Technik) stets bereits vor Beginn der Verhandlungen sämtliche Vorträge in deutscher, englischer und französischer Sprache zum mindesten im Auszuge vorliegen, wodurch eingehende und vorbereitete Diskussionen — der Hauptzweck derartiger Versammlungen — gewährleistet werden, fehlte in London überhaupt jegliches Programm. Die Vortragenden selbst erfuhren in der Regel erst am Tage ihres Vortrages, daß und wann die Reihe an sie kommen würde. Ein Verzeichnis sämtlicher überhaupt angemeldeter Vorträge lag nicht vor. Soweit die Abhandlungen schon gedruckt waren, handelte es sich ausschließlich um englischen Text. So konnte es kommen, daß bei vielen Vorträgen häufig gerade derjenige Teil des Auditoriums nicht zugegen war, der für den betreffenden Gegenstand besonderes Interesse gehabt hätte. Aus der Zahl der gehaltenen Vorträge seien die folgenden erwähnt. Schidrowitz-London behandelte die Frage der Viskositätsbestimmung von Rohkautschuklösungen; er kam zu dem Schlusse, daß die Bestimmungen beim Vergleich von Proben gleicher botanischer Herkunft gute Dienste leiste, für den Vergleich von Materialien verschiedener Herkunft aber nicht brauchbar sei. Stevens-London und Memmler vom Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde hielten in besonderen Abendsitzungen Projektionsvorträge über die mechanische Prüfung des Kautschuks, wobei Stevens sich hauptsächlich mit den von Schwartz vorgeschlagenen Apparaten zur Ermittlung der Hysteresiserscheinungen beschäftigte, während Memmler eingehend über die am Materialprüfungsamt ausgeführten Untersuchungen berichtete und die Wirkungsweise mehrerer meist von A. Martens neu konstruierter Apparate, die zum Teil bereits in dem Stande des

Digitized by Google

Amtes ausgestellt waren, schilderte. W. Fels—Dortmund beschrieb in einem Vortrage, der freilich durch etwas ausgereiftere Form erheblich gewonnen hätte, ein neues Verfahren zur Koagulation von Plantagenkautschuk mittels gasförmiger Kohlensäure. Hinrichsen-Berlin besprach einige im Materialprüfungsamt ausgeführte Untersuchungen zur Theorie der Vulkanisation, wobei auch die Erscheinungen der sogenannten Nachvulkanisation vom chemischen Standpunkte aus beleuchtet wurden. Eine große Anzahl von Vorträgen behandelte ferner Fragen aus dem Gebiete des Plantagenbaues in den verschiedenen Ländern. Es ist zu hoffen, daß bei späteren Kongressen die diesmal noch auftretenden Mißstände behoben werden. Der Nutzen der Ausstellung und des Kongresses wird dann noch erheblich gesteigert werden. H.

Gesetze und Verordnungen.

Petition betreffend Erlaß einer Bundesratsverordnung für die in der Zelluloidindustrie beschäftigten Arbeiter. Der Deutsche Holzarbeiterverband und der Deutsche Hutarbeiterverband sowie der Verband der Fabrikarbeiter Deutschlands haben an den Reichstag die Bitte um Erlaß einer Bundesratsverordnung für die in den Zelluloidfabriken beschäftigten Arbeiter gerichtet. Nach dem Bericht der Kommission für die Petitionen stützten sich die Petenten in ihrer Forderung auf umfangreiche Erhebungen, welche sie in den betreffenden Branchen vorgenommen haben. Die Erhebungen des Deutschen Holzarbeiterverbandes erstreckten sich auf 96 Betriebe in 52 Orten, und zwar auf Werkstätten, in denen hauptsächlich Drechslerwaren hergestellt werden, und auf Werkstätten der Kamm- und Galanteriewarenindustrie. In den 96 Betrieben waren 4115 Arbeiterinnen und Arbeiter beschäftigt, von denen 2807 über 16 Jahre alt waren. Die Erhebungen des Deutschen Fabrikarbeiterverbandes erstreckten sich auf 42 Betriebe mit 1860 männlichen und 2279 weiblichen Arbeitern, von denen 314 männliche und 756 weibliche unter 16 Jahre alt waren. Auf Grund des Resultates dieser Erhebungen stellten die Petenten folgende Wünsche auf: 1. Konzessionierung der Betriebsanlagen für alle Fabriken, die Zelluloid verarbeiten; 2. in den Betriebswerkstätten genügenden Luftraum für die Arbeiter und ausreichende innere Einrichtung derart, daß bei Entstehung von Feuersgefahr schnelle Rettung möglich ist, insbesondere auch genügend breite Ausgänge; 3. sofortige Beseitigung der Abfälle und der halbfertigen Arbeit aus den Betriebsräumen, sowie wiederholtes Entfernen von Staub und Kehricht; 4. zweckmäßige Einrichtung der Heizungs- und Beleuchtungseinrichtungen, damit möglichst Feuersgefahr vermieden wird. Petroleum soll als Beleuchtungsmittel verboten sein und als Heizungsanlagen sollen möglichst nur Warmwasserheizungen eingerichtet werden. Ferner Schaffung von genügend Feuerlöscheinrichtungen, vorsichtige Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten, zweckmäßige Einrichtung der Lagerräume für die Zelluloidwaren, deren Beleuchtung nur von außen gestattet werden soll und die nur von den vom Betriebsunternehmer beauftragten Personen betreten werden dürfen; 5. die Beschäftigung von jugendlichen Arbeitern unter 16 Jahren soll verboten werden, ferner die Herstellung von Zelluloidwaren in Gefängnissen unter allen Umständen vermieden werden.

Die Petenten verweisen zur Begründung ihrer Forderungen auf die in Oesterreich bestehende Verordnung, betreffend den Verkehr mit Zelluloid und Zelluloidwaren. Diese Verordnung regelt in 66 Paragraphen den Handel, die Verarbeitung und die Aufbewahrung von Zelluloid und ähnlichen leichtentzündlichen Stoffen. Für Preußen bestanden allgemeine Grundsätze für die gewerbliche Ueberwachung der Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren usw. Diese seien zwar von der Reichsregierung den Einzelstaaten mitgeteilt und zur Nachachtung empfohlen worden, ein Teil der Bundesstaaten sei dem jedoch noch nicht nachgekommen. Es empfehle sich deshalb der Erlaß einer besonderen Bundesratsverordnung.

Unter Bezugnahme auf diese Petition hat der Verband der Zelluloidindustriellen eine Gegenpetition eingereicht. In derselben wird dargelegt, daß der Erlaß einer Bundesratsverordnung nicht zweckmäßig erscheine mit Rücksicht auf die Vielgestaltigkeit der Betriebe. Die Fabrikanten hätten selbst das größte Interesse an einem genügenden Schutz gegen Feuersgefahr. Nach jahrelangen Verhandlungen mit den Behörden und Ministerien seien die jetzt geltenden „Grundsätze für die gewerbepolizeiliche Ueberwachung der Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren und die Zelluloidlager und Grundsätze für die an die Zelluloidlager zu stellenden Ansprüche" vereinbart und am [illegible] Mai 1910 veröffentlicht. Es lägen noch viel zu wenig Erfahrungen mit diesen Bestimmungen vor. Der jetzige Zustand ermögliche es den ausführenden Behörden und Beamten der Einzelstaaten, in der Anwendung derselben die Bedürfnisse der Gewerbe in Rechnung zu tragen, während eine allgemeine Bundesratsverordnung es nicht [illegible].

Beide Petitionen kamen am 13. Januar 1914 zur Verhandlung. Als Vertreter der Regierung war der Geheime Regierungsrat Herr Dr. Leymann (Reichsamt des Innern) anwesend. Derselbe gab zu den beiden Petitionen folgende Erklärung ab: In verschiedenen Bundesstaaten sind — zum Teil schon seit mehreren Jahren — besondere Anweisungen oder Verordnungen über die Zelluloidwarenfabriken erlassen, die entweder für das ganze Staatsgebiet oder für bestimmte Teile desselben gelten (Berlin 1905, Königreich Sachsen 1907/08, Hamburg 1903). Im Jahre 1910 hat nun der preußische Herr Minister für Handel und Gewerbe unter Mitwirkung des Reichsamts des Innern und unter Zuziehung von Sachverständigen sowie von Vertretern der Berufsgenossenschaft und der Industrie neue „Grundsätze für die gewerbepolizeiliche Ueberwachung der Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren und der dazu gehörigen Lagerräume" ausarbeiten lassen und sie an Stelle der früheren den Aufsichtsbeamten und Polizeibehörden als Unterlage für ihre Maßnahmen überwiesen. Die „Grundsätze", die auch auf die Werkstätten der Hausarbeiter Anwendung finden, sofern in ihnen insgesamt 5 Kilogramm Zelluloid aufbewahrt werden, hat der Herr Reichskanzler den übrigen Bundesregierungen mitgeteilt und den Erlaß von Sondervorschriften in gleichem Sinne angeregt. Dieser Anregung ist in den meisten Bundesstaaten, in denen Betriebe zur Herstellung von Zelluloidwaren vorhanden sind, bereits Folge gegeben worden, während in den übrigen die Verhandlungen darüber noch nicht abgeschlossen sind. Der von den Petenten gewünschte Erlaß einer Bundesratsbekanntmachung auf Grund des Paragraphen 120e der Gewerbeordnung dürfte sich nicht empfehlen, weil es dann mangels einer gesetzlichen Handhabe nicht möglich sein würde, die Bestimmungen auch auf die Werkstätten der Hausarbeiter auszudehnen. Ferner könnte in einer Bundesratsbekanntmachung der sehr wichtige Schutz der Nachbarschaft gegen Feuersgefahr keine Berücksichtigung finden, da der Paragraph 120e nur gestattet, Bestimmungen zum Schutze der Arbeiter zu erlassen. Endlich sei es bei einer so vielseitigen Industrie kaum möglich, bindende Bestimmungen aufzustellen, welche für alle Betriebe passen und doch einen ausreichenden Schutz gewährleisten. Entweder müßten sie so dehnbar gefaßt werden, daß sie ihren Zweck nicht erfüllen, oder es müßten zahlreiche Ausnahmen vorgesehen werden, wodurch der Erfolg wieder in Frage gestellt werden könnte. Die Petition, welche viele Anregungen enthalte, dürfte der Regierung als Material für eine etwaige Neubearbeitung zu überweisen sein. In der Kommission kam die Ansicht zum Ausdruck, daß solche allgemeinen Grundsätze, wie sie für das Zelluloidgewerbe in anerkennenswerter Weise aufgestellt seien, besser in eine Verordnung gefaßt würden. Die Anwendung der Grundsätze sei jetzt den Einzelstaaten und den untergeordneten Behörden und Beamten überlassen. Dies habe zwar den Vorzug, daß man mehr den besonderen Bedürfnissen der einzelnen Branchen und die einzelnen Betriebe gerecht werden könne, aber auch den großen Nachteil der Gefahr einer laxen Handhabung und Abschwächung. Das Material, welches die beiden Arbeiterverbände beigebracht hätten, sei immerhin sehr beachtenswert. Besonders der Umstand, daß Oesterreich die Frage durch eine sehr umfangreiche Verordnung geregelt habe, zeige, daß dieser Weg nicht unmöglich sei. Die Kommission nahm nach dieser Debatte gemäß dem Vorschlag des Referenten unterm 29. Mai 1911 folgenden Antrag an: Der Reichstag wolle beschließen:

Die Petition der Arbeiterverbände, soweit sie eine Bundesratsverordnung für die Zelluloid-Industrie verlangt, dem Herrn Reichskanzler zur Berücksichtigung, die anderen Punkte derselben, sowie die Gegenpetition, dem Herrn Reichskanzler als Material zu überweisen.

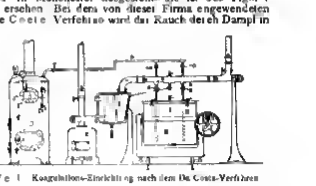
J. R.

Technische Notizen.

Verfahren zur Herstellung lackartiger Schichten und Ueberzüge mittels Azetylzellulose, von **Arthur Eichengrün** in Berlin. — (Deutsche Patentanmeldung E. 14 [illegible] Kl. 22d vom 5. April 1909.) Das Verfahren besteht darin, daß man auf die Oberfläche der zu behandelnden Stoffe [illegible] viskose Lösungen von Azetylzellulosen in Gemischen von Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls von die Azetylzellulose in der Kälte lösenden Flüssigkeiten aufbringt und trocknen läßt. Eventuell kann man die in Lösungsgemischen enthaltenen Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise durch andere, die Azetylzellulosen allein nicht lösende Flüssigkeiten, insbesondere durch Derivate von Kohlenwasserstoffen ersetzen. Die Auftragsschichten kann man nach dem Eintrocknen auf polierten, glatten oder gemusterten Flächen mit oder ohne Anwendung von Druck und Wärme in Berührung bringen. In den vorgenannten Gemischen, vor allem bei Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln (sog. Kampferersatzmitteln), zeigen die Azetylzelluloselösungen die Eigenschaft, beim Auftragen in dünnen Schichten völlig gleichmäßig ohne Blasenbildung aufzutrocknen und selbst auf weit [illegible] einen zusammenhängenden glatten, wenig oder gar nicht absetzenden Ueberzug zu geben. Das Auftragen kann durch Pinsel, durch Aufgießen, Eintauchen, Hindurchführen (z. B. bei endlosen Stoffen), mit der Lackiermaschine oder sonstigen Auftragsmitteln erfolgen; die Dicke der Schichten oder Ueberzüge läßt sich dabei beliebig abändern.

Holzperlen. Die Fabrikation von Holzperlen hat neuerdings einen sehr großen Aufschwung genommen, [illegible] Holzperlen her, die wie [illegible] Arbeit aussehen, die Schmuckgegenstände [illegible] Schmuckgegenstände zusammen mit Holzperlen, die [illegible] Beizen und Polieren ähnlich gemacht sind. — Ferner stellt man [illegible] Holzperlen her, die zu Perlvorhängen, Perltaschen, Quasten etc. verwendet werden. — Auch zu Perlstickereien, Perlkränzen etc. werden Holzperlen verwendet.

Digitized by Google



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch
hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fecht (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. P. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Gerichtschemiker R. Jentgen ([illegible]), Professor Dr. A. Jungbahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg ([illegible]), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. September 1911 | [illegible] Anzeigen [illegible] Pfg. [illegible] Zusend. [illegible] Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 17

[Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.]

Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der II. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London.

Von Ingenieur P. Hellmann in Berlin-Friedenau.

Die erste Kautschukausstellung, die im September 1906 in Ceylon stattfand, umfaßte lediglich eine kleine Gruppe von Pflanzern, welche in einigen primitiven Baulichkeiten die Produkte ihrer Pflanzungen zeigte. Einen wesentlich anderen Charakter trug die zweite Ausstellung im September 1908 in London, welche von Mr. Staines Manders organisiert wurde, ohne daß dieser Kenntnis von der Ausstellung in Ceylon gehabt hatte. Bei dieser Ausstellung, welche großzügig angelegt war und als I. internationale Kautschukausstellung bezeichnet wurde, kamen nicht nur die Kautschukproduzenten, sondern auch die Konsumenten zur Geltung, und ein internationaler Kongreß vereinigte Vertreter von Wissenschaft und Technik zu Beratungen über verschiedene für die Beteiligten wichtige Fragen der Gewinnung von Kautschuk und seiner Verarbeitung. Auf der II. internationalen Ausstellung im Juli 1911 in London waren etwa 30 Staaten vertreten und ungefähr 2000 Firmen usw. hatten sich beteiligt. Wenn auch der Rohkautschuk einen großen Teil der Ausstellungsgegenstände ausmachte, so waren auch in bedeutendem Umfange die verschiedensten Fabrikate ausgestellt, und vor allen Dingen zeigte eine recht beträchtliche Anzahl von Firmen, wenn auch nicht lückenlos, die Mittel der Technik, welche der Gewinnung und Weiterverarbeitung des Kautschuks dienen.

Diese können in zwei Gruppen geteilt werden, Einrichtungen der Pflanzer und Maschinen der Fabrikanten. Erstere bezwecken, aus der Pflanze Kautschuk zu gewinnen und ihn in versandfähige Form zu bringen, letztere verarbeiten den Rohkautschuk in verschiedenen Gegenstände bezw. in diejenigen Zwischenprodukte, aus denen die Waren hergestellt werden.

Einrichtungen der Pflanzer usw. Es ist heute nicht mehr dem Belieben des Sammlers überlassen, wie er die Kautschukmilch gewinnen will; die Art des Anzapfens der Bäume wird vielmehr streng überwacht. Fast ausnahmslos erhalten die Arbeiter, welche das Anschneiden der Bäume ausführen, besonders konstruierte Werkzeuge, die nur so tief schneiden, wie erforderlich ist, eine schädliche Verletzung des Baumes jedoch mit Sicherheit vermeiden. Derartige Werkzeuge waren in großer Anzahl auf der Ausstellung zu sehen; sie besitzen ein oder mehrere Messer v-förmigen Querschnitts, die am Halter verstellbar sind und ähnlich wie das Eisen eines Handhobels nur um ein gewisses Stück über eine am Halter [illegible] Führung hervorragen. Unter den Sammelrinnen werden kleine Becher befestigt, die aus Glas, Aluminium, Zinn oder emailliertem Blech bestehen; ihr Inhalt wird in große Kannen geleert, die durch Träger oder mittels Feldbahnen (vielfach benutzt man eine Einschienenbahn) zur Fabrik befördert werden, wo die Koagulation erfolgt. Während diese vielfach in einfacher Weise ausgeführt wird, indem man die durch ein Sieb in einen großen Behälter gegossene Kautschukmilch mit der nötigen Menge Koagulierungsmittel, z. B. Essigsäure, zusammenbringt und umrührt, wird von vielen die Koagulierung durch Rauch empfohlen nach dem Vorbilde der Gewinnung des besten Wildkautschuks, des sogenannten Para. Eine hierzu geeignete Einrichtung hatten David Bridge & Co. Ltd. in Manchester ausgestellt; sie ist aus Figur 1 zu ersehen. Bei dem von dieser Firma angewendeten De Costa-Verfahren wird der Rauch durch Dampf in

Fig. 1. Koagulations-Einrichtung nach dem Da Costa-Verfahren.

Digitized by Google

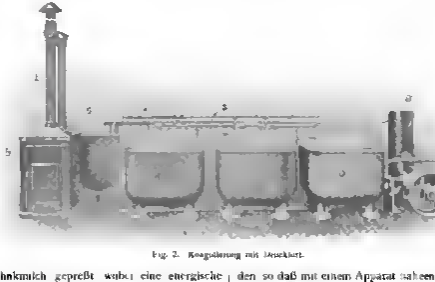


Fig. 2. Koagulierung mit Druckluft.

die Kautschukmilch gepreßt, wobei eine energische Mischung der Flüssigkeit mit dem Rauch erfolgt. 1 ist der zur Dampferzeugung dienende Kessel, 2 ein Ofen, in dem Palmnüsse, Zweige, Blätter usw. verbrannt werden. Der hierbei entstehende Rauch wird in ein Rohr 4 geleitet, nachdem er einen Rauchreiniger 3 passiert hat, der alle gröberen Beimengungen zurückhält. In dieses Rohr 4 münden mehrere Abzweigungen des Dampfrohres 5 oberhalb der Stutzen 6, an welche die bis zum Boden des Koaguliergefäßes 7 reichenden Röhren 8 durch leicht lösbare Kupplungen 9 angeschlossen sind. Beim Oeffnen der Ventile 10 strömt der Dampf somit in die Röhren 8 und reißt den Rauch aus Rohr 4 mit großer Gewalt in den Behälter 7. Infolge der intensiven Mischung erfolgt die Koagulierung in wenigen Minuten, und sind in der nach dem Entfernen des Kautschuks zurückbleibenden Flüssigkeit kaum Spuren von Kautschuk vorhanden. Die Koaguliergefäße werden zweckmäßig auf Kippwagen angeordnet, die auf Schienen unter das Rohr 4 gefahren werden. Hierbei kann ein Gefäß schnell durch ein anderes ersetzt werden, so daß mit einem Apparat nahezu ununterbrochen gearbeitet werden kann.

Fig. 3. Michie Golledge Zentrifuge.

Die Firma **Francis Shaw & Co. Ltd.** in Manchester hatte ebenfalls einen Koagulierapparat auf ihrem Stande. Im Gegensatz zum **Da Costa-Verfahren** verwenden **Shaw & Co.** Druckluft, um den Rauch in die Kautschukmilch einzublasen. Während beim Dampf eine bestimmte Beziehung zwischen Druck und Temperatur besteht, ist dies bei Druckluft nicht der Fall, man kann vielmehr bei verschiedenen Spannungen und beliebigen Temperaturen arbeiten. Den Apparat zeigt Figur 2. Von dem Schornstein 2 des Ofens 3 zweigt sich ein Rohr 4 ab, das zum Rauchreiniger 5 führt, an den sich das Verteilungsrohr 6 anschließt, das hinter den Koaguliergefäßen entlang läuft. Vor dem Rohr 6 liegt ein dünnes Luftrohr 7, das mit dem Luftbehälter 8 des Kompressors 9 in Verbindung steht. Von diesem Rohr gehen Zweigleitungen ab, die bis zum Boden der einzelnen Gefäße für die Kautschukmilch führen, welche sich in den geräumigen doppelwandigen Behältern 10 befinden. Durch kurze Rohrstücke, die zwischen Luftventil und Ausströmöffnung an die Zweigleitungen angeschlossen sind, stehen diese mit dem Rauchrohr 6 in Verbindung, so daß die ausströmende Druckluft den Rauch in das Koaguliergefäß befördert. Es empfiehlt sich, die Mäntel der Behälter 10 mit warmem Wasser zu füllen, das entweder durch Dampf oder mittels des Ofens 3 erhitzt werden kann.

Außer dieser Einrichtung sah man bei **Francis Shaw & Co. Ltd.** eine **Michie Golledge Zentrifuge**, die sich durch gedrungene Bauart auszeichnete. Diese Maschine (Figur 3) dient dazu, das Koagulationsmittel, meist Essigsäure, in der Kautschukmilch gut zu verteilen, und ersetzt also im wesentlichen die sonst nötigen Rührvorrichtungen. Während eine solche Zentrifuge meist mittels eines Riemens getrieben wird, der über eine große, durch Hand gedrehte Scheibe geführt ist, die eine besondere Lagerung verlangt, ist bei der ausgestellten Maschine Zahnräder- und Kettenantrieb angewendet, der in geschickter Weise in das Gestell der Zentrifuge eingebaut ist. Das Gestell ist aus zwei Teilen zusammengesetzt, die leicht getrennt werden können, so daß der Transport der Maschine auch bei schlechten Verkehrsmitteln keine Schwierigkeit macht. Die Uebersetzung des Antriebes ist so ausgeführt, daß nur 30 Umdrehungen

ogle

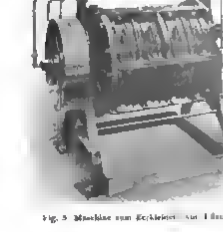


Fig. 4. Zentrifuge.

der Handkurbeln pro Minute erforderlich sind, vielfach reichen auch 18 bis 20 aus. Die ganze Arbeit dauert ungefähr 5 Minuten.

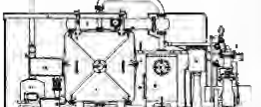
Der koagulierte Kautschuk wird mittels Walzen vom größten Teil der anhaftenden Flüssigkeit befreit, sodann zu Fellen ausgewalzt und getrocknet. Alle diese Nacharbeiten werden vermieden bei Benutzung der Zentrifuge nach Patent H. S. Smith (jedenfalls britisches Patent Nr. 7433 vom Jahre 1909), welche die Firma John Gordon & Co. in London ausstellte. Die Bauart dieser Maschine zeigt Figur 4. Die innerhalb des Gehäuses mit etwa 1700 Umdrehungen in der Minute umlaufende Zentrifugentrommel ist am Mantel mit mehreren Oeffnungen versehen, über denen außen Ventile sitzen, die während des Ganges der Maschine geöffnet werden können. Die Wandung der Trommel ist innen mit einer auswechselbaren Schicht aus wasserdurchlässigem Stoff überzogen, dessen Befestigung eine schnelle Entfernung der Auskleidung gestattet. Die Trennung von Kautschuk und Flüssigkeit soll hier lediglich durch Schleuderwirkung erfolgen, da ersterer spezifisch leichter ist als letztere, die sich demgemäß mehr nach außen lagert, während der Kautschuk eine innere Schicht bildet. Diese Lagerung soll in wenigen Minuten erreicht sein, so daß, wenn man nunmehr die Ventile öffnet, die Flüssigkeit aus der Maschine abläuft, der Kautschuk jedoch durch die Auskleidung der Zentrifugentrommel zurückgehalten wird. Wenn es auch sofort möglich ist, die in der Zentrifuge befindliche dünne Kautschukschicht zu entfernen, empfiehlt es sich, die Maschine noch einige Zeit im Gange zu lassen, da dann die gesamte Flüssigkeit bis auf unwesentliche Reste abgeschleudert ist und das erhaltene Kautschukfell ohne weiteres zum Versand gelangen kann. Die Loslösung des Kautschuks von der Auskleidung macht keine Schwierigkeiten; man verwendet indessen zweckmäßig für jeden Arbeitsgang der Maschine einen anderen Stoffüberzug. In diesem Falle dauert die ganze Prozedur von einer Füllung der Maschine bis zur nächsten nicht mehr als 10—15 Minuten und ergibt je nach Größe der Maschine $1^1/_4$ bis $4^1/_2$ kg Kautschuk.

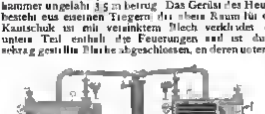
Fig. 5. Maschine zum Zerkleinern von Pflanzenteilen.

Die steigenden Rohkautschukpreise haben bewirkt, daß man gesucht hat, den wertvollen Stoff auch aus anderen Pflanzen zu gewinnen als denjenigen, welche Kautschukmilch liefern. Als solche kommen vor allem verschiedene Schlinggewächse und strauchartige Pflanzen in Betracht, die in ihren Ästen, Wurzeln usw. eine nicht unbeträchtliche Menge Kautschuk enthalten. Zur Gewinnung dieses ist eine Zerkleinerung der Pflanzenteile und Trennung der Fasern vom Kautschuk erforderlich. Eine Maschine, welche speziell für diese Arbeit bestimmt ist, ist die Maschine von Valner, welche die englische Fabrikantin Francis Shaw & Co. Ltd. ausgestellt hatte (vergl. Figur 5). Die Maschine arbeitet nach dem Prinzip der Kugelmühlen, indem in einer langsam umlaufenden Trommel eine Anzahl Stahlwalzen angeordnet ist, von denen jede die Länge der Trommel, jedoch einen wesentlich geringeren Durchmesser besitzt. Beim Gange der Maschine werden die Walzen angehoben und fallen dann herab und zerkleinern die in die Trommel gefüllten Pflanzenteile derart, daß die freigelegten Kautschukteilchen sich zu kleinen Kugeln zusammenballen, während die Holzfasern von dem durch die hohle Trommelachse zugeleiteten kräftigen Wasserstrom mitgerissen werden und durch den durch Siebe gebildeten Trommelmantel hindurch nach außen gelangen. Um den Transport der Maschine zu erleichtern und ihre Aufstellung unmittelbar am Standorte der Pflanzen zu gestatten, besteht die Maschine aus einer Anzahl kleiner Teile, die etwa eine Trägerlast ausmachen.

Fig. 6. Räucher- und Trockenhaus.

Zum Auswalzen des koagulierten Kautschuks und zum Entfernen und Auswaschen der Reste des Koaguliermittels bedient man sich allgemein kleiner Walzwerke nach Art der Waschmaschinen. Von den hier in Betracht kommenden sollen jedoch zunächst nur die speziell für Pflanzer konstruierten Maschinen beschrieben werden, während die übrigen in der zweiten Abteilung des Berichtes zur Erörterung gelangen, weil sie vor allen Dingen in den Kautschukwarenfabriken Verwendung finden können. Die modernen großen Pflanzungen besitzen allerdings im wesentlichen die gleichen Einrichtungen wie die genannten Fabriken. Abgesehen von diesen Pflanzungen werden allgemein kleine Waschwalzen mit Handantrieb benutzt. Derartige Maschinen waren ausgestellt von Ho





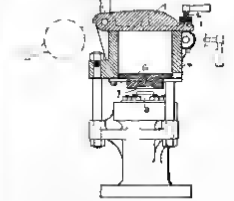


Fig 7. Apparat zum Trocknen und Räuchern des Kautschuks.

warth Erskine Ltd in Singapore, den Harburger Eisen- und Bronzewerken A.G. in Harburg-Hamburg und Robert Watson & Co. in London.

Die Maschinen der ersten Firma zeigten eine schräge Anordnung der Walzen, bei der die Walzenachsen in einer zur Horizontalen um etwa 30 Grad geneigten Ebene liegen. Es wird hierdurch eine bessere Übersicht über die Walze erreicht, welche dem Arbeiter die Arbeit erleichtert und damit das Ergebnis derselben verbessert. Die Walzen, von denen die vordere durch Spindeln verstellt werden konnte, auf denen Handräder befestigt waren, um die ganze Einrichtung zu vereinfachen, waren mit Messingmänteln versehen. Die zweite Firma führte eine Waschwalze mit Handantrieb auf beiden Seiten vor. Da die Umlaufzahlen der Walzen beim Waschen und beim Aufbereiten in der Regel nicht die gleichen sein dürfen, war an diesem Walzwerk der Antrieb veränderlich ausgebildet, so daß durch einfaches Umlegen eines Hebels die gewünschte Arbeitsgeschwindigkeit erreicht werden konnte. Auf dem Stande der dritten Firma waren mehrere Waschwalzen mit Handantrieb zu sehen, der meist doppelseitig angeordnet war und zwei schwere Schwungräder besaß. Die Walzen waren etwa 300 mm lang bei 150 mm Durchmesser und konnten durch eine einfache Schraubeneinstellung verstellt werden.

Für das Trocknen des Kautschuks kommt für Pflanzungen vor allem die Lufttrocknung in Frage, denn diese bietet in den Tropen keine Schwierigkeiten, an Raum fehlt es auf den Pflanzungen meist auch nicht. Als sehr empfehlenswert hat sich das Räuchern des Kautschuks beim Trocknen gezeigt; daß seine Farbe hierbei etwas dunkler wird, spielt nur selten eine Rolle. Ein Räucher- und Trockenhaus war von Francis Shaw & Co. Ltd. in kleinerem Maßstabe aufgestellt worden. Das Original hiervon, das aus Fig 6 ersichtlich ist, hatte eine Länge von etwa 30 m bei einer Breite von 7,5 m, während die Höhe der Räucherkammer ungefähr 3,5 m betrug. Das Gerüst des Hauses besteht aus eisernen Trägern, der obere Raum für den Kautschuk ist mit verzinktem Blech verkleidet, der untere Teil enthält die Feuerungen und ist durch schräg gestellte Bleche abgeschlossen, an deren unterem Ende Drahtgeflecht vorgesehen ist, das der Verbrennungsluft Zutritt gestattet. Der Rauch tritt durch den Fußboden der Trockenkammer hindurch. Zur Regelung der Luftbewegung in der Kammer dienen auf dem Dach angebrachte Lüftungsklappen, mechanisch angetriebene Ventilatoren sind nicht erforderlich.

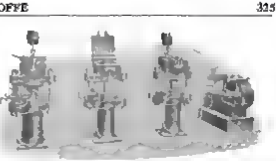
Fig. 8. Trockenapparat.

Aber auch die Vakuumtrocknung wird angewendet, da sie eine schnellere Trocknung ermöglicht, ohne daß der Kautschuk irgendwie schädlich beeinflußt wird. Da die Vereinigung von Räucherung und Trocknung auch hier von Vorteil ist und gestattet, daß der Kautschuk noch am Tage der Gewinnung zum Versand gebracht wird, hatte die Firma David Bridge & Co., Ltd. eine vollständige Anlage dieser Art ausgestellt, wie Figur 7 zeigt. Der Vakuumtrockenapparat 1 enthält die Heizplatten, auf die der in flachen Behältern befindliche Kautschuk gebracht wird. Die Tür des Apparates läuft auf Rollen an einer Schiene 2, wird durch aufklappbare Schrauben 3 mit Griffmuttern an dem Apparat befestigt und besitzt ein Schauglas 4. Die Handhabung ist somit eine sehr einfache und leichte. Zur Heizung wird sowohl Frischdampf benutzt als auch der Abdampf der die Luftpumpe treibenden Dampfmaschine 5, nachdem er einen Ölabscheider 6 passiert hat. Die aus dem Apparat 1 abgesaugten Wasserdämpfe gelangen in den Oberflächenkondensator 7, aus dem das kondensierte Wasser in den Aufnehmer 8 fließt, der, mit Schauglas 9 und Wasserstandglas 10 ausgerüstet, die Beobachtung des Fortschreitens der Trocknung ermöglicht. Zur Erzeugung des Rauches dient der Ofen 11, welcher mit einem Rauchreiniger 12 verbunden ist, aus dem der Rauch durch Rohr 13 unten in den Apparat 1 eingeleitet wird.

Fig 9. Vertikalschnitt durch eine Blockpresse.

Etwas anderer Bauart als der beschriebene Apparat ist derjenige der Firma Francis Shaw & Co. Ltd. Die allgemeine Anordnung und Einrichtung dieses Apparates ist aus Figur 8 ersichtlich. Der ausgestellte besaß 16 Platten von etwa 1200 mm im Quadrat, die gleichfalls durch Abdampf geheizt werden. Eine durch Riemen angetriebene Schieberluftpumpe soll ein Vakuum von 710 mm Quecksilbersäule erzeugen, bei dem die Erhitzung des Kautschuks nicht über 40° C beträgt. Das in einem stehenden Oberflächenkondensator niedergeschlagene Wasser sammelt sich in einem Behälter, der ebenso wie die Tür des Apparates mit

Google



Scharnieren versehen ist. Die Tür dreht sich in einem Scharnier und wird durch Schrauben mit Handrädern gegen den Apparat gepreßt. Während kleinere Apparate aus einem Stück gegossen werden, stellen Shaw & Co. größere, sowie solche, die in unzugängliche Gegenden befördert werden sollen, aus mehreren Teilen her, die miteinander verschraubt werden und ein nur geringes Gewicht besitzen.

Während der größte Teil des Plantagenkautschuks in Form von Fellen oder schwachen Kuchen in den Handel kommt, wird nicht selten der Kautschuk zu kleinen Blöcken **gepreßt**. Da bei dieser Form die Qualität des Kautschuks nicht so leicht geprüft werden kann wie bei dünnen Fellen, muß allerdings Vertrauen zwischen Käufer und Verkäufer vorhanden sein. Zur Herstellung dieser Blöcke dienen kleine Pressen, von denen zwei verschiedene Konstruktionen auf der Ausstellung zu sehen waren. **David Bridge & Co. Ltd.** hatten eine Batterie von vier Blockpressen auf ihrem Stande, die durch eine Riemenpreßpumpe mit Druckwasser versorgt wurde. Die Figur 9 zeigt einen Vertikalschnitt durch eine solche Presse. Der Formraum wird oben durch einen Deckel 1 abgeschlossen, der durch Schrauben 2 an einem umlegbaren Bügel 3 gegen den Preßkasten 4 angedrückt wird. Bei geöffneter Presse wird der Deckel durch ein Gewicht 5 in seiner Stellung gehalten. Unten im Preßkasten befindet sich ein beweglicher Boden 6, der seitlich (in der Figur nach rechts) an einer Führung herausgezogen werden kann. Er besitzt eine Vertiefung 7, in die der Kopf des Plungerkolbens 8 genau paßt, so daß er bei Aufwärtsbewegung des Kolbens zentrisch geführt angehoben wird. Hierbei wird der in den Preßkasten eingefüllte Kautschuk zu einem festen Block zusammengepreßt und gleichzeitig wird eine Bezeichnung, die sich innen auf dem Deckel befindet, ein Name usw., eingeprägt.

Fig. 10. Pressen.

Während der Preßkolben bei dieser Presse nur einfach wirkend ist und somit lediglich durch sein Gewicht nach unten geführt wird, haben die Pressen, welche **Francis Shaw & Co.** ausstellten (Fig. 10) doppelt wirkende Kolben. Der bewegliche Preßteil, welcher an dem Kolben befestigt ist, wird somit auch nach unten durch Druckwasser bewegt, so daß ein Festsitzen der Platte in dem Preßkasten nicht stattfinden kann. Sonst ist die Einrichtung von der beschriebenen nicht wesentlich verschieden. (Forts. folgt.)

Die Fabrikation der Buchbinderleinwand.

Von Ingenieur [illegible]

An den Artikel Buchbinderleinwand werden in eigentlich technischer Beziehung nur geringe Anforderungen gestellt — hauptsächlich soll das Gewebe vollständig geschlossen sein (gegen das Licht gehalten nicht blitzen), damit beim Aufziehen der Kleister nicht durchschlägt und die rechte Seite beschmutzt. — Sonst wird eine gewisse Steifheit verlangt, sowie „Bugfreiheit", d. h. beim Falten der Leinwand soll die Faltstelle nicht wesentlich heller werden (ein Uebelstand, der besonders sehr vielen [illegible] anhaftet.) Große Ansprüche werden dagegen an das **Aeußere** gestellt und muß hier Farbe, Appret, Druck und Pressung in der mannigfaltigsten Weise kombiniert werden, um den gestellten Anforderungen zu genügen.

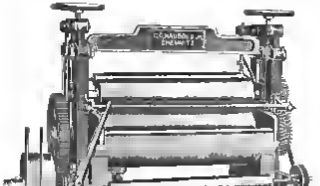
Wir wenden uns nun zunächst zur Besprechung der Fabrikation der gewöhnlichen **einfärbigen** Ware der sogenannten „**common colors**".

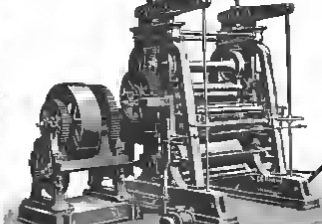
Für diese Erzeugung wird die Ware zunächst gefärbt, hierauf mit Stärke in annähernd gleicher Farbe appretiert, durch Kalandrieren zum Schließen gebracht und durch Preßkalander in beliebiger Weise genarbt. — Im einzelnen ist zu bemerken, daß betreffs der Färbung keinerlei Ansprüche an Licht- oder Waschechtheit gestellt werden, es genügen daher die billigsten substantiven Farbstoffe, die nur wenn besonders lebhafte Nuancen gewünscht werden, einen Aufsatz von basischen Farbstoffen erhalten.

Die Stücke werden gewöhnlich zunächst entschlichtet, hierauf mit Natronlauge gebäucht und am Jigger gefärbt; für zarte, helle Töne muß die Ware vor dem Färben gebleicht werden, und da sich für andern Artikel gleichfalls ein ständiger Bedarf an gebleichten Waren ergibt, sind meist eigene Bleichanlagen vorhanden und kann irgend eines der bekannten Bleichsysteme im gespannten oder losen Strang zur Anwendung kommen, in kleinen Betrieben bleicht man am Jigger.

Nach dem Färben wird die Ware abgepreßt und auf Zylindertrockenmaschinen getrocknet. Bis hierher deckt sich die gesamte Fabrikation mit der gewöhnlichen Stückfärberei und beginnt erst bei der **Appretur** die eigentliche Spezialfabrikation. Es ist die Hauptaufgabe, eine vollständig gleichmäßig gefärbte Ware zu erzielen, die gleichzeitig vollständig geschlossen ist. — Um gleichmäßige Farbe zu erzielen, ist es nötig, daß die Farbe der Stärkemasse mit der Farbe des Gewebes ziemlich genau übereinstimmt, da sonst die Fäden und die dazwischenliegende Stärke durch verschiedene Färbung ein unruhiges, ungefälliges Aussehen bedingen. — Um daher neue Farben zu erzeugen, muß vorher die Farbe des Gewebes und des Stärkeappretes genau durch Nachahmung des ganzen Fabrikationsganges im Kleinen (auf Handmaschinen) ermittelt werden. Erst wenn ein derart im Kleinen hergestelltes Muster Buchbinderleinen die gewünschte Nuance aufweist, kann nach Mustern der gefärbten Rohgewebe sowie der bekannten Farbrezepten für den Appret, im Großen erzeugt werden.

Die zweite technische Frage des „**zum Schließen bringen**" hängt wesentlich mit kommerziellen Gesichtspunkten zusammen, da ohne weiteres klar ist, daß ein dichter eingestelltes Gewebe leichter geschlossen gebracht werden kann als ein schütteres, während letzteres sich billiger stellt und der Qualitätsunterschied nicht immer bezahlt wird. — Die Einstellung der Rohware für gewöhnliche Ware ist ca. 17/14 36/42, für IIa Ware 13/11 36/30.





C. G. HAUBOLD JR.
CHEMNITZ

Fig. 1. Friktionsstärkemaschine (C. G. Haubold jr. Chemnitz).

Das **Stärkeappret** selbst hat folgende Zusammensetzung: Für 1 Gallone = 4,54 Liter

400 g Weizenmehl Nr. 7,
400 g Reismehl,
16 g Softening,
16 g [illegible],
45 g trockene Mineralfarbe

Da Softening leicht den oben erwähnten Uebelstand des hellen Bruches mit sich bringt, wurde folgende Zusammensetzung gewählt — für 1 Gallone

500 g Weizenmehl
400 g Reismehl
40 g Palmöl oder Cocosöl, letzteres macht die Ware härter
za. 40 g Mineralfarbe

Die Mineralfarbe kann durch Anilinfarben im Durchschnitt zu 1,5—8 g auf die Gallone ersetzt werden und können substantive, basische oder auch saure Farbstoffe zum Anfärben verwendet werden.

Das Kochen der Appretur geschieht in großen Holzbottichen, die mit offenem Dampf geheizt werden. Zunächst werden die ganzen Stärke- und Mehlmengen mit kaltem Wasser angerührt, eventuell durch ein Sieb genommen, das Fett wird in einem Kübel Wasser verkocht zugesetzt, die Mineralfarbe wird zunächst auf Walzenmühlen mit Wasser angerieben, dann aufgeschlämmt zugesetzt; falls Anilinfarben verwendet werden, werden selbe separat gelöst zugesetzt. Nun wird das Ganze 1/2 Stunde lang bei geschlossenem Deckel verkocht. Bei Verwendung von Anilinfarben ist zu beachten, daß dieselben kochecht sein müssen. Anilinfarben sind an und für sich billiger und dadurch, daß das Reiben fortfällt, ökonomischer; andrerseits muß jedoch bei hellen Farben und „Weiß" eingeriebene weiße Farbe (Lithopone) zugesetzt werden, um ein Durchscheinen der fertigen Ware zu verhindern.

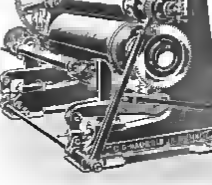
Das **Stärken** selbst wird auf Friktionsstärkemaschinen, wie Fig. 1 veranschaulicht, vorgenommen. Die Maschine besteht aus einer großen Ahorn- oder Sykomorenholzwalze und einer kleineren Bronzewalze, die durch Doppelhebel angepreßt wird. Die Holzwalze läuft in der Stärkemasse und ist mit einer groben Umwicklung versehen. — Die Umfangsgeschwindigkeit beider Walzen differiert (durch entsprechende Zahnräder erzielt) um za. 8—10%. Durch all diese Vorrichtungen wird ein intensives Eindringen des Apprets in die Poren des Gewebes erzielt. — Die Ware wickelt sich hierauf selbsttätig auf Steigdocken auf und wird auf einer Zylindertrockenmaschine getrocknet. Gewöhnliche Ware muß derart 4mal gestärkt und immer wieder getrocknet werden, Ia. Ware muß 5mal gestärkt werden.

Hierauf ist die Ware fertig zum **Kalandrieren**, muß jedoch vor dem Kalandrieren entsprechend angefeuchtet werden, was am besten durch Passieren durch eine Lösung von 100 Liter Wasser, 10 Liter Türkischrotöl 80% vorgenommen wird. Zum Passieren kann eine gewöhnliche Paddingmaschine oder auch oben beschriebene Friktionsstärkemaschine verwendet werden, und läßt man die angefeuchteten Stücke über Nacht aufgerollt liegen, um ein besseres Quellen der Stärke zu erzielen. Um die Ware nun zum Schließen zu bringen, sind **Kalander** besonderer Konstruktion erforderlich (Fig. 2), die dadurch charakterisiert sind, daß die Stahlwalze auf bedeutende Temperatur gebracht werden kann und mit beträchtlicher Friktion (d. h. Differenz der Umfangsgeschwindigkeit) gegen die Papierwalzen arbeitet. — Nach eigenen Messungen beträgt die Temperatur der Stahlwalze za. 160° C. und kann diese Temperatur durch hochgespannten Dampf erzielt werden, meist wird jedoch die Stahlwalze durch Gas oder Gasolin geheizt. Um genügenden Druck zu erzielen und trotzdem ein Heißlaufen der Lager der heißen Stahlwalze zu vermeiden, ist gewöhnlich, wie Figur 2 zeigt, eine Blindwalze vorgesehen, die den beträchtlichen Schrauben- oder Hebeldruck überträgt. Die Friktion des Kalanders beträgt bis 400%. Auf diesem Kalander wird die Ware 3 bis 4mal durchgenommen und ist hierauf fertig zum Pressen.

Sollte die Ware noch zu naß sein, wird sie vorsichtig auf der Zylindertrockenmaschine getrocknet.

Fig. 2. Friktionskalander (C. G. Haubold jr., Chemnitz).

Google



Hierauf wird die Ware durchgesehen, da insbesondere für feine Narbung tadellos saubere und quetschfaltenfreie Ware erforderlich ist.

Zum Narben werden gewöhnlich zweiwalzige Gaufrier-Kalander (siehe Fig. 3) verwendet, die aus einer großen Papierwalze und einer kleineren die Gravur enthaltenden Stahlwalze bestehen, die beide durch Doppelhebel und Gewichte zusammengepreßt werden. Die Stahlwalze ist innen hohl und durch Dampf heizbar, auf der Einlaßseite befindet sich ein Dampfrohr, um die Ware leicht zu dämpfen und so geschmeidiger zu machen. Aus Ersparnisrücksichten sind meist für ein Kalandergestell mehrere auswechselbare Walzengravuren mit verschiedenen Narbungen vorhanden und braucht für feine Gravuren die Papierwalze nicht gewechselt zu werden, sondern nimmt durch heißes Einlaufen unter beständigem Netzen mit Wasser von selbst die Gravur an. Nach dem Pressen wird die Ware in Stücke von 33,5 m gewickelt.

Ein Artikel, der beinahe in der gleichen Weise erzeugt, einen wesentlich verschiedenen Effekt zeigt, wird erhalten, indem man gebleichte Ware mit **farbiger Stärke** behandelt, wodurch die Gewebestruktur deutlich hervortritt. Zum Anfärben der Stärke darf nur Mineralfarbe verwendet werden, da Anilinfarben auch das Gewebe mitfärben würden und so der Effekt verloren ginge. Ferner verwendet man, um genügend Kontrast zwischen dem weißen Gewebe und der farbigen Stärke zu erzielen, etwas kräftigere Gewebe. Einstellung zum Beispiel 17/15 30/30. Die Erzeugung ist sonst die gleiche wie common colours, nur wird die Ware nicht gepreßt, sondern glatt und matt [illegible] und muß daher der Glanz, der beim Kalandern entsteht, durch Dämpfen entfernt werden. Die Dämpfvorrichtung besteht aus einem mit einer Lochreihe versehenen Dampfrohr, das durch Stoff abgedeckt ist, um ein Spritzen auf die Ware zu vermeiden, über welches die Ware durch Aufwickeln auf eine Walze einfach rasch fortgezogen wird. Dieselbe Vorrichtung kann auch verwendet werden, um gewöhnliche Ware, die zu viel Glanz zeigt, matter zu bringen.

C. G. HAUBOLD JR. CHEMNITZ

Fig. 3. Gaufrierkalander (C. G. Haubold jr., Chemnitz).

Wir wenden uns nun zur Besprechung der Fabrikation der sogenannten **extra colours**; es ist dies gleichfalls eine einfärbige Ware, die besonders in feinen Narbungen verlangt wird und die ein wesentlich schöneres, gleichmäßigeres Ansehen als common colours besitzt. Bei der Erzeugung der **common colours** ist es trotz sorgfältigster Zusammenstimmung von gefärbtem Gewebe und gefärbter Appretur nicht möglich, ein absolut gleichmäßiges Ansehen zu erzielen, da die Faser und die die Zwischenräume füllende Appretur immer verschiedene Transparenz besitzt, was eine Unruhe im Ansehen unvermeidlich macht. Narbungen, die z. B. einen groben [illegible] ergeben, wirken dabei auf extra colours unvergleichlich schöner. Das Verfahren weicht vollständig von dem für common colours ab, und besteht im Prinzip darin, vollständig weiße Ware einseitig mit einer gefärbten Stärkemasse zu überziehen, bis genügende Deckung, d. h. gleichmäßiges Ansehen erzielt ist. Hierauf wird die linke Seite mit einer farblosen Stärke überzogen, um das Gewebe geschlossen zu erhalten. Technisch wird das Ueberziehen der Ware mit farbiger Stärkemasse auf einer **Rouleauxdruckmaschine** vorgenommen, die meist mit einem großen Zylinder zum direkten Trocknen der bedruckten Ware zusammengebaut ist (Fig. 4 u. 5). Für die meisten Zwecke der Buchbinderleinwandfabrikation genügt hiebei ein einfarbiges Rouleaux. Die Druckwalze ist hiebei mit Hachuren, d. h. einem diagonal gestellten Liniensystem von verschiedener Feinheit graviert. Es können auch Picots, d. h. rhombische Gravuren, verwendet werden, doch nützen sich diese schneller ab.

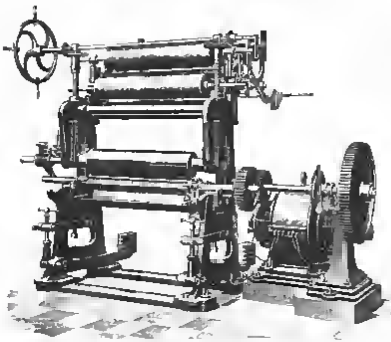
Zur Vorbereitung muß die Ware gesengt und gebürstet werden, um alle feinen Härchen zu entfernen, die beim Druck störend wirken; die Ware für extra colours ist, wie für sämtliche Druckartikel, vorgebleicht.

Die **Stärkemasse** zum Auftrag auf die rechte Seite hat folgende Zusammensetzung auf 1 l Wasser:

87,5 g Maisstärke,
12,5 „ Dextrin,
100 „ Mineralfarbe,
5 „ Kokosöl,
5 „ Palmöl,
2 „ Borax,
10 „ Essigsäure 50%.

Die Zusätze von Borax und Essigsäure werden gemacht, um ein gutes Haften der Stärkemasse an der Kupferwalze zu erzielen. Die Mineralfarbe wird auch hier — auf der Walzenmühle oder Reibschale mit Wasser angerieben und abgeschlämmt — durch ein Sieb zugesetzt; die Stärkemasse wird mit kaltem Wasser angerührt, gleichfalls durch ein Sieb genommen, das Fett kann direkt zugesetzt und verkocht werden, Borax und Essigsäure werden separat in wenig Wasser gelöst zugegeben. Das ganze Kochen wird in einem Duplikator vorgenommen, d. h. in einem doppelwandigen Kupfergefäß, welches durch Dampf, der den Hohlraum des Mantels erfüllt, geheizt wird. Hiedurch wird erzielt, daß kein direkter Dampf, somit kein Kondenswasser zur Stärke gelangt und infolgedessen die Stärke in immer gleicher Konsistenz erhalten wird, was für den Druckprozeß von großer Wichtigkeit ist. Die fertiggekochte Masse wird zur Erzielung absoluter Gleichmäßigkeit noch auf einer Trichtermühle gemahlen.

An Stelle von Mineralfarben können auch hier wieder Anilinfarben in Verbindung mit einer deckenden Grundfarbe verwendet werden und ist zu bemerken, daß die Verwendung von Lithopone hiebei ausgeschlossen ist, da das Zinksulfid desselben bei dem konstanten Umlauf der Kupferwalze der Druckmaschine in der Farbe nach braun umschlägt, wodurch ein [illegible]



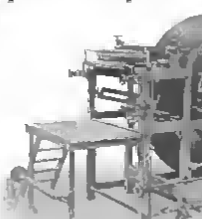


Fig. 4. Einfärbige Druckmaschine mit elektrischem Antrieb. (Elsässische Maschinenbaugesellschaft Mülhausen.)

Farbentreffen unmöglich wird. — Die richtige Farbe wird auch hier durch vorhergehende Ausmusterung im Kleinen, die den Betrieb im Großen vollständig nachahmt, ermittelt.

Zum Druck werden gewöhnlich 2 Walzen verwendet und stehen die Diagonalen derselben in entgegengesetzter Richtung; die gröbere Walze hat ca. 20 Hachuren auf den cm, die feinere ca. 30.

Gedruckt wird nun zunächst mit der gröberen Walze 4 mal, hierauf mit der feineren Walze 4 mal, worauf die Ware vollständig gleichmäßig gedeckt sein soll. Ist nicht genügende Deckung erzielt oder die gewünschte Nuance nicht erreicht, so muß das Drucken fortgesetzt werden, bis der gewünschte Effekt erzielt ist. Nach jedem Drucken wird selbstverständlich getrocknet.

Ist die Ware von der Druckmaschine fertig, so folgt das Stärken der linken Seite. Die Stärke hiezu hat folgende Zusammensetzung: Auf 1 Ltr.

150 g Kartoffelstärke,
75 „ Weizenstärke,
15 „ Palmöl,
15 „ Kokosöl,
2 „ Borax.

Die Stärke ist also sehr dick gehalten und wird nun einseitig aufgetragen; hiezu dient eine gewöhnliche Stärkmaschine, deren untere Walze in der Stärkemasse läuft, die Ware geht nun zwischen beiden Walzen durch, mit der linken Seite nach unten, es wird also nur die linke Seite gestärkt; auch diese Maschine ist meist mit einer Zylindertrockenmaschine direkt zusammengebaut.

Die linke Seite wird in dieser Weise 2mal gestärkt, worauf die Ware genügend dicht ist, um im Kalander vollständig zum Schließen gebracht zu werden. Die Ware wird nun wie extra colonis gefüllt und die linke Seite zur Stahlwalze kalandriert, nach Belieben gepreßt und ist fertig. Die fertige Ware zeigt, wie sich aus der Fabrikation ergibt, eine gleichmäßig gefärbte rechte Seite von schönem Ansehen, die linke Seite ist nur durch durchgeschlagene Stärke leicht angefärbt, wobei die Gewebestruktur deutlich hervortritt.

Druck-Artikel. Der Aufdruck kann natürlich die verschiedensten Dessins umfassen, doch werden meist einfache Dessins, die sich kreuzen, bald deutliche, bald undeutliche Liniensysteme bestehend, bevorzugt. Die Vorbereitung der Rohware ist dieselbe wie für extra colonis, auch die Druckfarbe wird in ähnlicher Weise zusammengesetzt, doch ist ein Zusatz einer größeren Menge Farbe notwendig, da mit einmaligem Drucken genügendes Decken erzielt werden muß. Die Verwendung von Anilinfarben ist nicht zu empfehlen, da doch kein genügendes Fixieren auf der Faser erfolgt und der Druck daher die Tendenz zeigt, beim folgenden Stärken auszulaufen, also unscharf zu werden.

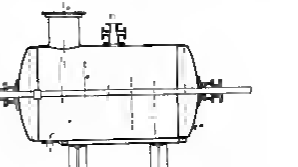
Die Zusammensetzung der Druckmasse ist auf 1 Ltr.

125 g Dextrin,
50 „ Maisstärke,
400 „ trockene Mineralfarbe.

Das Kochen der Masse erfolgt analog wie das der Druckfarbe für extra colonis, und wird auch hier die Masse nochmals fein gerieben, eventuell durch ein Tuch passiert. — Nach dem Druck wird getrocknet und wie bei extra colonis die linke Seite 3mal gestärkt und kalandriert. Die Ware wird nicht gefüllt.

Selbstverständlich lassen sich durch Verwendung mehrfarbiger Rouleaux die verschiedensten Effekte erzielen.

Fig. 5. Trockentrommel, angebaut Rakelmaschine zum einseitigen Stärken (C. G. Haubold jr.)



Im folgenden soll nun die Erzeugung eines ganz eigenartigen Artikels beschrieben werden, dessen Aussehen ein täuschend echtes Leder imitiert. — Zum Beispiel Krokodilleder in den verschiedensten Farben, wobei das ganze eine bräunliche oder grünliche Grundfarbe zeigt, während die erhabenen Stellen der Narbung in derselben oder einer anderen meist dunkleren Nuance gefärbt sind, welche allmählich in die Grundfarbe der tieferen Teile der Prägung übergeht. Es lassen sich so die überraschendsten Effekte auf höchst einfachem Wege erzielen. Den Ausgangspunkt dieser Fabrikation sind die gewöhnlichen common colours, meist in helleren Nuancen und durchwegs in tiefen Narbungen. Flache Narbungen geben nie so schöne Effekte. Diese bereits fertige Ware wird auf der rechten Seite mit einer Kaseindruckfarbe bei geringer Pressung bedruckt, wodurch erzielt wird, daß die Druckfarbe nur auf den erhabenen Stellen der Narbung anhaftet und langsam gegen die tiefer gelegenen Teile in feinen Schattierungen übergeht. Als Druckwalze wird hiebei die bei den extra colours beschriebene Hechenwalze verwendet.

Zur Herstellung der Druckfarbe werden folgende Grundlösungen angesetzt:

1) Kaseinlösung 1 : 5, indem man 200 g Kasein in dünnem Strahl unter stetigem Umrühren in 1000 ccm kaltes Wasser einträgt, hierauf 50 ccm starkes Ammoniak zusetzt und eventuell durch eine Trichtermühle anreibt.

2) Eine Seifenlösung 1 : 50, das heißt 20 g gewöhnliche Kernseife auf 1 l Wasser warm auflöst.

Die Druckfarbe besteht aus

100 g Kaseinlösung,
50 g Seifenlösung,
0,5—2 „ Anilinfarbe.

Für diese Druckfarben findet ausschließlich Anilinfarbe Verwendung.

Die Kaseinfarbe erzeugt gleichzeitig auf den bedruckten Stellen einen schönen Glanz, wodurch der Gesamteindruck wesentlich gehoben wird. Alle diese Druckartikel werden auf dem in Fig. 4 vorgeführten Rouleaux erzeugt, während zum Kalandrieren und Pressen die in Fig. 2 und 3 vorgeführten Maschinen Verwendung finden.

Wir haben nun die verschiedensten und darunter sehr schöne und effektvolle Buchbinderleinen in der Fabrikation verfolgt. Für sämtliche ist Stärke der verschiedensten Art das Hauptmaterial, das leicht die Erzeugung jeden Farbeneffektes gestattet, leicht ein vollständiges Schließen selbst lichter Gewebe bewirkt, im Glanz von matt bis Hochglanz variiert werden kann, leicht die feinsten und tiefsten Narbungen annimmt und festhält, also ein ganz ideales Material vorstellt, wenn es nicht den großen Fehler hätte, so wasserempfindlich zu sein. Jeder Tropfen Wasser nimmt den Glanz und zerstört die Narbung; dies ist der Grund, warum in Pegamoid und anderen Kunstledersorten eine mächtige Konkurrenz erwächst. Doch genügt Buchbinderleinen für die meisten Zwecke, da Bücher ja doch nicht gebunden werden, um im Wasser zu stehen; auch läßt sich durch einen einfachen Überzug mit einem Zelluloidlack jenes Buchbinderleinen ohne Beeinträchtigung seines Äußern wasserfest bringen.

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren.

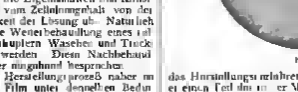
Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz. (Fortsetzung.)

Die nach einem der vorerwähnten Verfahren hergestellten Kupferoxydammoniakflüssigkeiten lösen hingegen 8—10% Zellulose vollständig in 12—18 Stunden. — Die Lösung der Baumwolle findet bei einer Temperatur von +4° C und unter Benutzung der in Fig. 5 angegebenen liegenden Trommel *A*, die mit Rührwerk ausgerüstet ist, statt. Die Trommel *A* hat einen Inhalt von 1500—2500 Lit. und ist mit einem Kühlmantel *B* umgeben, durch welchen kaltes Wasser oder stark gekühlte Salzlösung gepumpt wird, zum Ableiten der durch den Auflöseprozeß und das Reiben der Rührarme *C* erzeugten Wärme. Kurz vor dem Einbringen der Zellulose wird das Rührwerk mit ca. 60 Umdrehungen in der Minute in Tätigkeit gesetzt und die Baumwolle durch die Oeffnung *D* schnell und gleichmäßig eingegeben, da das Auflösen sofort nach dem Einfüllen beginnt. In *E* können von Zeit zu Zeit Proben entnommen werden, um den Prozess zu verfolgen; in *G* ist der Eintritt der Kupferoxydammoniakflüssigkeit sowie auch der Ein- und Austritt der Preßluft, welche die Lösung durch die Filterpressen befördert. *F* ist das Entleerungsrohr der Masse. Eine gute Lösung ist neben an der schönen dunkelblauen Farbe zu erkennen und besonders an ihrem guten „Spinnen". Man sagt, daß eine viskose Masse „spinnt", wenn sie z. B. an einem in die Lösung getauchten Holzstab oder Glasrohr nicht hängenbleibt noch abtropft, sondern langsam hinuntergleitet und dabei einen langen gleichmäßigen Faden bildet. Man kann sogar auf diese Art einen sehr guten regelmäßigen Faden erzeugen, wenn man eine gute Zelluloselösung aus einem feinen Glasröhrchen in ein Natronlaugebad einfallen läßt, auswäscht und nachher aufwickelt. Dies ist wohl das einfachste Spinnverfahren; es wurde jedoch erst herausgefunden, nachdem man mehrere Jahre mit komplizierten Einrichtungen und mit 40 bis 60 Atmosphären Druck mit dem Nitrozelluloseverfahren gearbeitet hatte.

Die Viskosität oder Spinnfähigkeit einer Zelluloselösung kann natürlich auch auf andere Art als mit der oben erwähnten Glasstabprobe festgestellt werden, z. B. durch die in einer gegebenen Zeit durch eine gegebene Oeffnung oder durch ein Rohr aus einem Behälter ausgelaufene Masse, oder durch irgendeinen maßgebenden Viskosimeter. Wiederholt man solche Viskositätsbestimmungen mit einer bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Lösung z. B. alle zwei bis drei Stunden, so sieht man, wie diese Viskosität

Fig. 5. Lösetrommel für Baumwolle.

Digitized by Google



abnimmt und die Masse dünnflüssig und zum Spinnen unbrauchbar wird. Eine solche Lösung konnte höchstens noch zur Herstellung eines billigen Ledersurrogates Verwendung finden. Mit der Viskositätsbestimmung konnte man gleichzeitig durch Colorimeter feststellen, wie sich auch bei der Zersetzung die Farbe der Lösung verändert und nach und nach vom Dunkelblauen ins Hellblaue übergeht. Es ist jedoch bekannt, daß gemischte Lösungen von Kupferoxydammoniak und anderen Kupfersalzen sowie auch Zelluloselösungen aus Kupfersalzen allein beständiger sind bei Temperaturwechsel, oder bei längerem Aufbewahren viel weniger dem Verderben ausgesetzt sind als Zelluloselösungen, die aus Kupferoxydammoniak allein bestehen, da Salze keine oxydierende Wirkung ausüben und die Zellulose nicht in Oxyzellulose übergeht. Immerhin ist es zweckmäßig, die zubereiteten Lösungen innerhalb acht Tagen zu verspinnen. —

Die Akt.-Ges. J. P. Bemberg will eine durchaus haltbare Masse herstellen, indem sie beispielsweise [illegible] g Zementkupfer, [illegible] g Kupfervitriol und [illegible] g Kochsalz innig mit etwa 10—15 ccm Wasser zu einem Brei zerreibt und mit 6 g zerschnittener abgekochter 25% Wasser enthaltender Baumwolle durchknetet. Die gleichmäßig braune Masse wird nach einigen Stunden unter Bildung von basischem Kupfersalz vollständig grün. Man setzt nunmehr etwa 20 ccm Natronlauge von 5° B. zu, wodurch das Gemisch unter Bildung von Kupferhydrat blau wird. Nach Auswaschen der gebildeten Salze löst sich die Mischung in Ammoniak auf.

Gießt man in bekannter Weise eine Schicht Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung auf eine ebene Unterlage, z. B. eine Glasplatte und läßt sie in einem Natronlaugebad aus, so erhält man durch Entkupfern in verdünnter Schwefel- oder Essigsäure nach dem Auswaschen und Trocknen ein durchsichtiges, glasartiges Häutchen von schönem Glanz, grosser Festigkeit und Elastizität. Die Höhe des Glanzes, der Dehnbarkeit und Festigkeit eines solchen Häutchens hängt, wie dies auch bei den Eigenschaften des Kunstseidefadens der Fall ist, vom Zellulosegehalt, von der Viskosität und Spinnbarkeit der Lösung ab. Natürlich muss auch die technische Weiterbehandlung eines solchen Films, d. h. das Entkupfern, Waschen und Trocknen richtig ausgeführt werden. Diese Nachbehandlungen werden wie später eingehend besprochen.

Will man, um den Herstellungsprozeß näher zu verfolgen, einen solchen Film unter denselben Bedingungen anfertigen, unter denen der Kunstseidefaden hergestellt wird, d. h. ein Zusammenziehen des Häutchens bei der Entkupferung und besonders beim Trocknen stattfinden lassen, aber nur in dem Maße, daß während der ganzen Zeit des Entkupferns und besonders des Trocknens eine gewisse Spannung erhalten bleibt, so verfahre man wie folgt: statt die Zelluloselösung auf eine Glasplatte zu gießen, nimmt man einen Glasstab von größerem Durchmesser oder einen Glaszylinder, taucht denselben einige Sekunden in die Kupferoxydammoniaklösung, läßt dann die Masse kurze Zeit ablaufen, bis sie den Zylinder nur noch mit einer dünnen gleichmäßigen Schicht umgibt, fällt den Film gut aus durch längeres Eintauchen in z. B. 4% Natronlauge, berieselt mit reinem Wasser, behandelt die blaue Kupfer und Ammoniak enthaltende Zelluloseschicht mit einem leichten Schwefel- oder Essigsäurebad, bis sie durchsichtig ist. Darauf entfernt man alle Spuren von Säure durch eine längere Waschoperation in reinem Wasser. Zuletzt wird der Film in einem feuchtwarmen Raum (30° C) getrocknet und endlich vom Glasrohr entfernt. Die Kontraktion des gallertartigen Häutchens durch allmähliche Wasserabgabe geht nur so weit vor sich, als es der Umfang des Glaszylinders zuläßt. Die dadurch erzielte Spannung auf der zylindrischen Unterlage ist eine gleichmäßige und bringt den sehr hohen Glanz des Produktes hervor, wie es auch beim Trocknen eines Kunstseidefadens auf einer zylindrischen Glaswalze der Fall ist. Es ist schon deshalb interessant, solche Probefilme herzustellen, weil viele Fehler und Nachteile der Kunstseide auch im Kunsthäutchen zu finden sind; diese Mängel sind aber in der feinen Kunstseidefaser kaum zu ermitteln, treten jedoch im Filmbogen sofort hervor. So entsteht z. B. in der Färberei zuweilen der Uebelstand, daß trotz sorgfältiger Ausfärbung „Streiffarben" in ein und demselben Strang entstehen, was zuerst auf eine zu konzentrierte unvollständige Lösung der Zellulose zurückzuführen ist, dann aber auch auf ein ungenügendes Ausfällen des Zellulosefadens in der Spinnerei oder auf eine unvollständige Entkupferung schließen läßt. Werden, wie schon erwähnt, unter denselben Bedingungen, unter denen die Kunstfäden hergestellt werden, Filmproben erzeugt, so sind solche Mängel am Filmbogen sofort ersichtlich und durch matte, milchige und undurchsichtige Stellen zu erkennen.

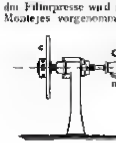
d) Das Behandeln der Lösung im Vakuum und die Filtration.

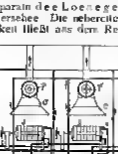
R. Linkmeyer hat festgestellt, daß beim Auflösen der Zellulose Ammoniak frei wird und er sucht das Herstellungsverfahren dadurch zu verbilligen, daß er einen Teil des in der Masse nach der Auflösung vorhandenen Ammoniaks absaugt und durch Lösen in Wasser wiedergewinnt. Dieses Entfernen des Ammoniaks durch Behandeln der Masse im Vakuum soll nach Linkmeyer bewirken, daß die Fäden an der Luft schneller erhärten. — Von großer Wichtigkeit ist dieses Verfahren wegen der Rückgewinnung des Ammoniaks schon, wenn die Fäden später in Lauge statt in Säure gesponnen werden.

Fig. 6

Die Behandlung der Lösung im Vakuum wird jedoch nicht nur im Kupferoxydammoniakverfahren angewandt, sondern überall da, wo plastische Massen verarbeitet werden, sei es zur Herstellung glänzender Fäden, Films, Kunststroh oder Tüll, denn der Hauptzweck dieser Behandlung ist das Entfernen der Luft aus der Masse. Betrachten wir z. B. unter starker Vergrößerung und in dicker Schicht eine solche Zelluloselösung, wie sie nach dem Auflösungsprozeß aus dem Rührwerk entnommen wird, so sehen wir deutlich die im Innern der Masse zurückgehaltenen Luftblasen (Fig. 6), die dann Fehler im Filmbogen hervorrufen oder bei der Herstellung von Kunstseide ein Reißen des Fadens beim Austritt aus den Spinnröhrchen verursachen. Auch wenn der Faden am Rand der Spinndüse nicht immer reißt, so ist er doch fehlerhaft und

Google





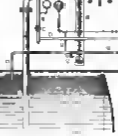


Fig. 7

sehr schwach an den Stellen, die Luftblasen aufweisen, und bricht meistens in der weiteren Verarbeitung. Die Vergrößerung (Fig. 7) zeigt einen solchen hohlen Kunstseidenfaden, in dem zwei Luftblasen A und B eingelagert sind, die durch einen Luftkanal C miteinander verbunden sind.

Es wurden nun mehrere Einrichtungen und Apparate vorgeschlagen zum Behandeln der Masse in einem luftverdünnten Raum. Besonders erwähnt sei hier das Verfahren der „Société de la Viscose" in Paris. Das Verfahren besteht darin, die Masse in sehr dünner Schicht zu verteilen, damit sozusagen alle Moleküle der Lösung in einem gegebenen Augenblick an die Oberfläche der Schicht gelangen und damit die gesamte in der Masse eingeschlossene Luft durch eine Pumpe herausgesaugt werden kann. Der Apparat, in dem die Masse gemäß D. R. Patent 163661 behandelt wird, besteht aus einem konischen Behälter, der mit der Spitze nach oben auf einem Gestell steht. Im Innern des Behälters dreht sich durch Schneckenantrieb ein Kegel aus poliertem Stahl. Der obere Teil des Apparates ist mit zwei Rohren versehen, von denen das eine die Masse zuführt, während das andere mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht.

Vor oder nach dieser Behandlung im luftverdünnten Raum wird die Zelluloselösung filtriert und diese Filtration wird in großen Filterpressen aus Eisen (Fig. 8) unter Luftdruck durchgeführt. Die Filterpresse besteht aus einem System passend geformter Filterplatten (Fig. 9), welche mit vertikal laufenden Kannelierungen versehen sind und auf welchen die Filtertücher befestigt werden. Die Filterplatten werden zwischen zwei starke Kopf- oder Endplatten E und F eingeschaltet. Die Endplatte F ist beweglich und läßt sich wie auch die Filterplatten auf der Tragspindel verschieben. Das ganze System wird vermittels einer kräftigen Druckspindel fest zusammengeschraubt und bildet nunmehr eine Anzahl nebeneinandergereihter hohler Räume oder Kammern, wobei die Filtertücher die Abdichtung an den äußeren Rändern der Filterplatten bewirken. Die Einführung der zu filtrierenden Masse geschieht durch einen an dem feststehenden Kopfstücke E montierten Hahn A, welcher auf der Ausmündung eines durch die ganze Presse hindurchführenden Kanales sitzt, welch letzterer wieder durch kleinere Kanäle mit jeder Filterkammer kommuniziert. Indem nun unter Druck die zu filtrierende Masse in die Presse eingeführt wird, tritt dieselbe in alle Filterkammern ein, füllt dieselben, lagert die Unreinigkeiten ab und läuft durch das Ablaufrohr B in ein Reservoir. Die Bedienung der Filterpresse wird am besten vermittels Pumpe und Montejus vorgenommen. — Da gewöhnlich 2 bis 3 Filterpressen in Anwendung kommen, die hintereinander eingeschaltet werden, kann die erste mit gröberem Stahlfiltertuch No. 140, die zweite mit Filtertuch No. 180 und die dritte mit No. 200 ausgerüstet werden. Die angegebenen Nummern beziehen sich auf die Maschenweite, so weist z. B. Stahlfiltertuch No. 200 3500 Maschen pro Quadratzentimeter auf. Die Tücher werden von Zeit zu Zeit gereinigt und, wenn das eine oder andere zerrissen ist, ausgewechselt.

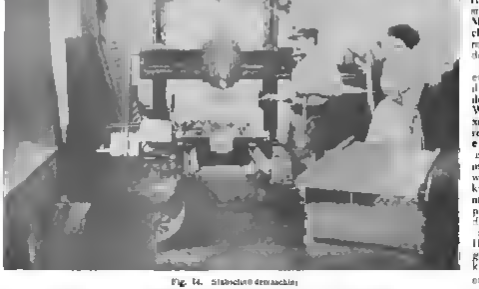
Fig. 8 Filterpresse.

Fig. 9 Filterplatte.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Apparate des Lösungsraumes ist aus der Fig. 10 zu ersehen. Die vorbereitete Kupferoxydammoniakflüssigkeit fließt aus dem Reaktionsbehälter A nach dem Meßgefäß B und von da durch das Rohr c zum Rührwerk C, welches sich im Kellerraum befindet. Durch die Öffnung d wird die Baumwolle zugegeben. Nachdem die Zellulose aufgelöst ist, wird durch das Rohr f Druckluft in das Rührwerk gelassen, die Masse tritt durch das Rohr aus, geht durch den Hahn l zur ersten Filterpresse E und von da durch das Rohr m zum ersten Montejus F. Durch die Leitung g wird die Preßluft abgelassen, nachdem das Rührwerk entleert ist. Vom Reservoir F wird die nochmals filtrierte Lösung durch das Rohr r und den Hahn i der zweiten Filterpresse G zugeführt, wobei f das Zu- und g das Abluftrohr der

Fig. 10. Apparatur des Lösungsraumes

Fig. 11 Zusammenstellung von zwei Spinnkesseln.



Preßluft herstellen. Ebenso gelangt die zweimal filtrierte Lösung von der Filterpresse G in den Montejus H, dann zur dritten Presse J und schließlich durch die Leitung k zum Spinnkessel in die Fadenzieherei. — Wie schon früher erwähnt, muß die Lösung vor dem Verspinnen im luftverdünnten Raum behandelt werden, um frei gewordenes Ammoniak und Luftblasen zu entfernen. — Durch die Kappen O O O (Fig. 10) und die Ventilatoren P P P werden die beim Reinigen der Filterpressen freiwerdenden Ammoniakdämpfe abgeführt.

Die Lösung befindet sich nun im Spinnkessel und wird von da unter Luftdruck in die Spinnerei befördert. Um jede Unterbrechung im Betrieb zu vermeiden und die Reinigung des Spinnkessels oder sonst irgendeine Reparatur vornehmen zu können, werden meist (nach Fig. 11) zwei Spinnkessel so zusammengestellt, daß der eine oder andere beliebig eingeschaltet werden kann. Muß nun z. B. der Spinnkessel K zum Nachfüllen ausgeschaltet werden, so wird zuerst der schon mit Lösung gefüllte Montejus K' eingeschaltet, d. h. er wird durch das Rohr R, das durch den Hahn N mit einem kleinen Luftkessel E verbunden ist, unter Druck gesetzt. Die hierzu nötige Luft strömt aus einem großen Luftkessel — der auf Fig. 11 nicht angegeben ist — durch das Rohr A B zu. Nun ist zwischen dem großen Luftkessel und dem kleinen Luftbehälter E ein Regulierhahn C oder ein automatischer Druckregler vorgesehen, der den zum Spinnen nötigen Druck im Behälter E konstant erhält. Dieser Druck, der je nachdem man künstliches Roßhaar oder Kunstseide spinnt, zwischen $1/_2$—2 Atm. variiert, wird durch die Manometer F und H — wovon H zur genaueren Angabe ein Quecksilbermanometer ist — angegeben. Ein Manometer B gibt den Druck im großen Reserveluftkessel an. Der Hahn M und das Rohr O verbinden den Montejus K mit dem Regulierluftkessel E. S ist das Luftablaßrohr. Durch die großen Tauchrohre T und U, die Hähne Z und Z' und die Zentralleitung L wird die Lösung in den Spinnsaal befördert und dort durch Abzweigrohre den Fadenziehmaschinen unter konstantem Druck zugeführt. (Fortsetzung folgt.)

Ueber die Fabrikation von Zelluloid.

Von G. H.

(Fortsetzung.)

Eine Flachschneidemaschine für Stäbe zeigt Abbildg. No. 4 und zwar werden bei derselben mehrere Fäden auf einmal geschnitten. Eine kleine Rechnung möge den Vorteil der dargestellten Vorrichtung zeigen. Der Fadendurchmesser sei 3 mm, ein Faden wiegt 10 g. Da der Block etwa 100 kg wiegt und ungefähr 70 kg Fäden oder Stäbe ergibt — der Rest geht zum Abfall — so wären 70000 g = 7000 Stäbe zu schneiden. Der Hin- und Rückgang mit Einschluß der Zeit für den Bewegungswechsel möge 15 Sekunden betragen. Dadurch wäre eine gesamte Schneidedauer von 29 Stunden oder 3 Arbeitstagen gegeben. Durch die dargestellte Vorrichtung wird diese Zeit auf den sechsten Teil, also auf einen halben Arbeitstag reduziert, wobei pro Block ca. 12 Mark an Lohn gespart werden. Das ergibt eine Verminderung der Selbstkosten um 20 Pfg. pro kg Faden.

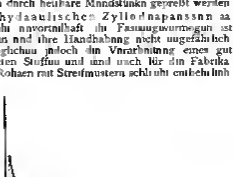
Gewöhnlich werden Fäden von 2 bis 7 mm Dicke auf der Drehbank geschnitten, da dieselbe durch größere Schnittgeschwindigkeit und durch den Wegfall des Leerlaufes entschiedene Vorteile bietet. Stäbe von 8 bis 60 mm Durchmesser schneidet man ausschließlich auf der Hobel- oder Flachschneidemaschine. Die hierbei auftretenden Messerdrucke sind erheblich; ein aufgenommenes Diagramm zeigt ihre Abhängigkeit von der Härte des Blockes, der Messerlage und des Messerdurchmessers.

An den Genauigkeitsgrad der geschnittenen Fäden und Platten werden von den Käufern recht große Anforderungen gestellt, wenn man berücksichtigt, daß es sich um ein elastisches Material handelt, welches nach Schwindmaß geschnitten werden muß.

Umsomehr ist es anzuerkennen, wenn die Fabrikanten bei der Lieferung ihrer Ware z. B. eine maximale Gewichtsdifferenz von + 3% garantieren. Falls es sich um Platten von $1/_{10}$ mm Dicke handelt, wie sie bei der Fabrikation künstlicher Blumen und für Deckplatten verlangt werden, bedeutet das, daß zwischen mehreren Platten die größte Stärkeschwankung nur 0,006 mm oder $\frac{1}{166}$ mm betragen

Fig. 14. Stabschneidemaschine.

Google



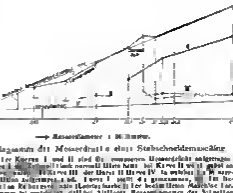


Fig. 16. Skizze eines Messers.

darf. Um diese Genauigkeitsgrenzen einhalten zu können, werden erstens die betreffenden Hobelmaschinen ganz schwer gebaut, zweitens erhalten sie eine automatische Präzisionsschaltung und drittens und hauptsächlich findet eine strenge Sortierung der Platten mittels Mikrometer oder schon direkt beim Schneiden durch eine genaue Additionswage statt. Diese ist so eingerichtet, daß sie als Anfangsstück direkt an der Schneidmaschine steht und das Einzelgewicht jeder Platte durch einen besonderen Zeiger angibt. Es wird dadurch das recht viel Zeit und Arbeitskräfte raubende Ausmessen der Platten umgangen. Die Plattenstärken, welche auf der Hobelmaschine — Flachschneidemaschine — geschnitten werden können, schwanken von $^1/_{50}$ mm bis 40 mm. Platten über 40 mm Stärke werden durch Zusammenkleben hergestellt, nachdem sie vorher den Trockenapparat passiert haben.

Auf der Rundschneidemaschine — Drehbank — ist die maximale Plattenstärke 3 mm. Das Plattenschneiden auf ihr ist nur dann von Vorteil, wenn das zu schneidende Material außerordentlich rein ist und weder gröbere noch feinere harte Bestandteile wie Sand, Staub oder Metallspänchen enthält.

Diese Fremdkörper setzen sich sofort an der Messerschneide fest, stumpfen diese ab und geben, falls sie größere Dimensionen zeigen, Veranlassung zur Rissebildung. Man erhält dann nur ca. 60 bis 75% Ausbeute vom ganzen Block, die restlichen Prozente müssen aussortiert werden, gehen als Ware zweiter Qualität oder belasten das Konto der Fabrikationsabfälle. Man trachtet daher darnach, die Platten möglichst durch Flachschnitt herzustellen, wenn auch bei manchen Fabrikationen, so z. B. bei derjenigen von gestreifter bunter Wäsche der Rundschnitt vorteilhaft sein kann. Diese Wäsche wird aber auch so hergestellt, daß bunte Leinwand auf Zelluloid geklebt und dann mit Zelluloidlack oder einer dünnen farblosen Zelluloidplatte überzogen wird. Hierbei kann die Musterung beliebig — nicht nur in Streifen — ausfallen und hat den Vorteil, überhaupt geschmackvoller und gefälliger auszusehen als die Streifenmusterung der Winkelmaschine. Bei dieser werden die einfarbigen Grundblöcke zuerst zu Längsstäben geschnitten, die geschnittenen Bänder dann auf eine Spindel übereinandergewickelt und der so entstandene mehrfarbige gemusterte Block in einer Rundpresse zusammengepreßt.

Fig. 17

Fig. 16. Diagramm der Messerdrucke einer Stabschneidemaschine.

Als Ordinaten der Kurven I und II sind die [illegible] Messerdrücke aufgetragen, [illegible] bei Kurve I [illegible], bei Kurve II [illegible]. [illegible] Kurve III, der Kurve II Kurve IV [illegible]. [illegible] Messer [illegible] Schneiden [illegible] Maschine [illegible] Messerdruck [illegible]

Auf die Bauart der Schneidemaschinen weiter einzugehen erübrigt sich, da sich dieselben im wesentlichen nicht von denjenigen der Drehbänke und Hobelmaschinen in der Metallindustrie unterscheiden.

Eine besondere Art der Fabrikation erfordern die Zelluloidrohre, welche entweder aus hydraulischen Zylinder- oder aus Schneckenpressen durch heizbare Mundstücke gepreßt werden.

Die hydraulischen Zylinderpressen arbeiten sehr unvorteilhaft, ihr Fassungsvermögen ist recht klein und ihre Handhabung nicht ungefährlich. Sie ermöglichen jedoch die Verarbeitung eines gut ausgewalzten Stoffes und sind auch für die Fabrikation von Rohren mit Streifmustern schlecht entbehrlich.

Fig. 18. Kurve der Ausflußgeschwindigkeit bei einer hydraulischen Rohrpresse.

Der Druck im Zelluloidzylinder beträgt 200 bis 300 kg pro qcm, die Temperatur 50 bis 70° C. Trotzdem ist die Ausflußgeschwindigkeit infolge der großen Reibung des Zelluloids an den Wandungen des Mundstückes nur gering. Im folgenden Diagramm ist sie auf Grund einiger Beobachtungsreihen als Funktion des Reibungswiderstandes im Mundstück aufgetragen. Dabei ist der Reibungskoeffizient als konstant angenommen, weil die Temperatur und der Druck möglichst konstant gehalten wurden. Allerdings war die Beschaffenheit der Laufflächen bei den einzelnen Mundstücken verschieden, insbesondere rauher bei denjeni-

gen größeren Durchmessers. Das Produkt aus Durchmesser des Dornes und Durchmesser der Büchse ist als Abszisse, die beobachtete Ausflußgeschwindigkeit als Ordinate aufgetragen. (Fig. 18.)

Der Reibungswiderstand pro qcm sei S, der gesamte Reibungswiderstand ist dann $R = S \cdot 2\pi (r_m + r_a)$, wobei r_m und r_a die Radien der vorgenannten Durchmesser sind. Die Ausflußgeschwindigkeit V ist eine Funktion des hier konstant gehaltenen Preßdruckes P und des mit der Rohrdimension veränderlichen Reibungswiderstandes R. Es ist also $V = f\left(\frac{P}{R}\right)$.

Für R = O tangiert die Ausflußgeschwindigkeit die Ordinatenachse, d. h. sie wird praktisch genommen bei ganz kleiner Reibung sehr groß und umgekehrt sehr klein, wenn die Reibung sehr groß wird, also im Falle $V = f\left(\frac{P}{R=\infty}\right)$ nähert sich hier der Abszissenachse. Die Kurve wird daher einer Hyperbel ähnlich werden, was im Diagramm auch der Fall ist.

Die Versuche wurden bei vollgeöffnetem Druckventil und bei einer Temperatur von 50° C ausgeführt, ein Regulieren des Druckes zur Veränderung der Ausflußgeschwindigkeit fand nicht statt.

Eine Korrektur des Verlaufes der Kurve in der Hinsicht, dass die Rohre größeren Durchmessers eine größere Ausflußgeschwindigkeit erlangen, kann praktisch in dreierlei Weise stattfinden. Erstens kann man das Zelluloid weicher halten, wobei man jedoch einen geringeren Genauigkeitsgrad des Rohres in Kauf nehmen muß. Zweitens kann man das Verhältnis $\frac{\text{Durchmesser}}{\text{Länge}}$ so gestalten, daß es für kleinere Durchmesser größer als eins, für größere Durchmesser gleich und kleiner als eins wird. Man erzielt dadurch einen gewissen Ausgleich der Laufgeschwindigkeiten. Drittens erhöht man den Wasserdruck bezw. Preßdruck. Dabei ist eine obere Grenze durch die Festigkeit der vorhandenen Pressen gegeben. Für sehr dünnwandige Rohre ist es nach den vorherigen Betrachtungen selbstverständlich, daß die Länge des Mundstückes stark reduziert wird, da sonst bei ihnen das Verhältnis $\frac{P}{R}$ zu ungünstig wird.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Vorgänge beim Pressen von Rohren noch sehr der Aufklärung bedürfen.

Das Vorstehende konnte höchstens einen kleinen Anhalt dafür geben, nach welcher Richtung hin zu arbeiten wäre, um praktische Erfahrungen theoretisch zu verwerten. Der Praktiker wird dabei einwenden, daß die Eigenschaften des Stoffes, mit welchem gearbeitet wird, sehr schwanken und sich derselbe daher einer festen Norm entzieht; dem kann man entgegenhalten, daß es immer im Interesse der Fabrikation liegt, wenn die Grenzen ihrer Abhängigkeit vom Stoffe möglichst eng gezogen werden. Die Konstruktion der Rohrpressen ist eine recht einfache. Der Druckstempel besteht aus einem Stück, sein Durchmesser im Zelluloidzylinder ist weit geringer als der Kolbendurchmesser im Wasserzylinder, so daß das Übersetzungsverhältnis den Preßdruck im Zelluloidzylinder auf das Doppelte bis Dreifache des Wasserdruckes bringt. Der Wasserzylinder ist wegen der Sicherheit des Arbeiters mit einem Sicherheitsventil versehen, welches die Presse vor Explosionsgefahr schützt. Bei höheren Temperaturen können sich aus dem Zelluloid Gase entwickeln, die explodieren, wenn sie mit den an der Einströmungsstelle des Heizdampfes sehr heißen Metallwandungen der Presse in Berührung kommen. Im günstigsten Falle wird dann das Mundstück der Presse herausgeschleudert, im ungünstigsten Falle die Presse zertrümmert. Dem soll durch die Anbringung eines Sicherheitsventiles am Wasserdruckzylinder, welches ein schnelleres Zurückziehen des Preßkolbens ermöglicht, vorgebeugt werden. (Schluß folgt.)

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin. (Fortsetzung.)

Holzmehl, Torf oder dgl. werden mit Wasserglas und Leim gemäß der britischen Patentschrift Nr. 795/1890 (Robert Stone in London) gemischt, in Formen gepreßt, erhitzt und so für verschiedene Zwecke geeignet gemacht.

Ein zur Herstellung von Galanteriewaren geeignetes Material erhält man aus Feuerschwamm dadurch, daß man ihn zunächst mit eiweißhaltiger Lösung tränkt, glättet, in ein Gelatinebad taucht, trocknet und glättet (Eugene Golonyo in London, D. R. Patent Nr. 31952).

Aus Graphit, Holzfaserbrei und einem mineralischen Füllstoff stellte ferner Holmes eine die Elektrizität leitende Masse dar (amerikanisches Patent Nr. 482176, britische Patente Nr. 10228/1891, 2456/1892 und 15998/1892). Zu diesem Zwecke mischte er den Graphit und die anderen Bestandteile, preßte, trocknete das Gemisch und tauchte es endlich in ein Oel, worauf das Ganze erhitzt wurde, um das Oel und die Fasern zu karbonisieren.

Aus Holzstoff oder zerkleinerten Holzabfällen erhält man mit Zumischung von Zelluloseablaugen als Bindemittel Kunstholz (H. Schmidt in Schindler's Werk b. Berka a. S., D. R. Patent Nr. 86512).

Torf, Moosfasern, Holzkohle, Schafwolle, [illegible], Gips, Manilafaser, gekochtes Leinöl und Alaun vermischt Frederick Blake Pemberton in Southampton und erzielt dadurch ein die Hitze von damit bekleideten Gegenständen abhaltendes Material (britisches Patent Nr. 16116/1890).

Joseph Pattigler in Wien gewinnt ein dauerhaftes Produkt durch Mischen von Oel, Kalk, Zement, Gips, Holzmehl und Wasserglas (amerikanisches Patent Nr. 529870).

Walzen, Formen und Ornamente kann man zweckmäßig aus Holz herstellen, das man in Faserform nach dem Vorschlage von Ernst Chenot de Bellemont in Rethel (Ardennen) durch starken Druck in eine harte, dichte Masse übergeführt hat (britisches Patent Nr. 8222/1894).

Heinrich Eichler in Berlin stellt aus Quarz, Kalk und Holzmehl ein Pflaster bezw. Fußbodenmaterial her (britisches Patent Nr. 27104/1897).

Joseph Theodor Sank in Chesney Lane mischt Holzmehl, Holzwolle, Holzfaser oder dgl. mit Magnesiumsulfat, Borax und Magnesia (britisches Patent Nr. 6511/1898).

Feuer- und wassersicheres Kunstholz resultiert nach der Erfindung George Archbolds in New York aus einem Gemisch von Holzfasern, Tonerdehydrat, Ammonsulfat und einem Bindemittel (amerikanisches Patent Nr. 570361).

Holzmehl, Wasserglas und pulverisierter Kalk werden nach dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift Nr. 629600 (Rudolf Plotz in Leipzig)

Digitized by Google

zwecks Erzeugung einer formbaren Masse gemischt und der Luft ausgesetzt.

Aus Holzbrei oder -Fasern, kalziniertem Gips und gepulvertem Kalk erhält **William H. Orr** in **Lima** (U. St. A.) (amerikanisches Patent Nr. 675238) ein hartes elastisches Material.

Holzfasern, kalzinierter Gips, Alaun und Salz sind die Bestandteile, aus denen **Frank H. Platt** in **Brooklyn** ein leichtes, wasser- und feuerfestes Produkt gewinnt (amerikanisches Patent Nr. 684091).

Zur Herstellung von Kunstwerken u. dgl. eignet sich die aus Holzbrei, Wasser und Gips hergestellte Masse von **William Schulz** in **Detroit** (Mich.), die man nach dem Formen mit Gelatine überzieht (amerikanisches Patent Nr. 692549).

Dana Porter in **Lewiston** kombiniert Holzbrei, Ton und ev. Talk, harzsaures Aluminium, Eiweiß oder Gelatine und erhitzt das Gemisch (britisches Patent Nr. 8325/1909, französisches Patent Nr. 401794).

Kunstholz erhält man durch Vereinigung von mit Alkali gekochten in gleicher Richtung angeordneten Holzfasern mit einem Bindemittel aus Kasein und feinstgemahlenem Holzmehl (**J. Coetéron** in **St. Georges les Bains**, D. R. Patent Nr. 2 3357, britisches Patent Nr. 1452/1908, französisches Patent Nr. 383961).

Sirup, Talk und Holzmehl gibt ein zur Füllung der Luftschläuche geeignetes Produkt (**Lucien Moreau**, französisches Patent Nr. 340879).

Zum Hausbau empfiehlt **L. Coeerlde Geuvenon** in **Allegheny** ein Gemisch von Holzbrei, Spänen, Leim, Gips, Fasermaterial, Papier, Lauge und Alaunlösung (amerikanisches Patent Nr. 745050).

Th. J. Spitzer in **Moorestown** (U. St. A.) mischt Gips, Schwefel, Alaun, Holzmehl, Borax und heißes Wasser. Es entsteht eine harte, wasserfeste, sich auch bei starker Kälte nicht verändernde Masse (amerikanisches Patent Nr. 780240).

Aus Zellulosebrei oder Holzbrei geformte Gegenstände werden wasserbeständig, wenn man sie genügend hoch und lange erhitzt (**Isaiah L. Roberts** in **Lockport** [U. St. A.], amerikanisches Patent Nr. 921001).

Weiterhin mischte **William David Acton** in **Paisley** verkohltes Holzmehl, Holzspäne u. dgl. mit Papierbrei und eventuell harzsaurem Aluminium (britisches Patent Nr. 2903/1910).

Leichte, polierbare Massen stellen **Lewis Redmore** und **William Percival Miller** dadurch her, daß sie in Kanevas Schichten von Holzbrei und Papiermaché einschließen und das Ganze mit einer Emailleschicht überziehen (französisches Patent Nr. 422146).

Leicht und wasserdicht ist die Masse, die **Heinrich Richard Kunath** in **Alt-Chemnitz** durch Zusammenkneten von Papier- oder dgl. Brei und pulverisiertem Kork oder Nußschalen (besonders der sogenannten arachis hypogaea) erzeugt (britisches Patent Nr. 2537/1892).

George Olney in **New-York** mischt Natriumsilikat, Papierbrei und pulverisiertes Glas und gewinnt auf diese Weise ein plastisches Produkt (amerikanisches Patent Nr. 627008).

Aus Papier, Pappe oder dgl. stellen **J. Frederick Bennet** und **Walter Appleyard** in **Sheffield** (Engl.) künstliches Holz dadurch her, daß sie die genannten Stoffe mit bei 115—180° geschmolzenem Schwefel überziehen (D. R.-Patent Nr. 116593). Die auf diesem Wege erhältlichen Produkte können zur Herstellung von Wagenverkleidungen, Füllungen von Möbeln, Zeichen-, Mal- und Schreibtafeln Verwendung finden.

Wetterfeste, das Aussehen von Holz aufweisende Gegenstände fabriziert man nach **A. Jeannin** in **Sulz b. Nidau** (Schweiz) aus Holzpapiermasse, Möbelfirnis, Leim und Alkohol (schweizerisches Patent Nr. 44309). Ebenfalls ein Holzsurrogat gewinnt **Kaspar Winkler** in **Zürich** aus Fasermaterial und aus Holzöl gewonnenen Fettsäuren (schweizerische Patente Nr. 41380 und 45423).

Um Stammnuß zur Herstellung von Spulingen für Spinnmaschinen, Spindeln, Lagerschalen und anderen industriellen Zwecken verwenden zu können, muß man sie nach der Erfindung von **Heinrich Koldt** in **Tirereelenon bei Tetschen** (Böhmen) in geformtem Zustande zunächst austrocknen, dann in Mineralöl sieden und hierauf bei gelinder Wärme trocknen (D. R. Patent Nr. 14288). Die auf diese Weise behandelten Gegenstände schwinden nicht mehr.

Feuersicher und leicht ist die Masse, die man durch Mischen von Strohmehl mit Wasserglas, Kneten, Gießen in Formen und Trocknen durch warme Luft (35°) erzielt (**Albert Arnhardt** in **München**, D. R. Patent Nr. 26862). Weiterhin ersetzte **Arnhardt** das Strohmehl durch Wollabfälle, Sägespäne oder andere getrocknete und zerkleinerte Pflanzenfasern und setzte ihnen pulverisierten Ton und Kalk zu (D. R.-Patent Nr. 29445).

Ferd. Kugelmann in **Hamburg** hat vorgeschlagen, Mauritian Kerne zur Herstellung von Drechslerwaren in der Weise geeignet zu machen, daß man sie vom Fruchtfleisch durch Einweichen in Wasser trennt, oder die getrockneten Schalen abreibt, durch Auslaugen in Wasser härtet und trocknet (D. R. Patent Nr. 33147).

Kunstholz erzeugt **Jacob Mellinger** in **Baltimore** aus einem Gemisch von Borax, Alaun, Kaliumkarbonat, Zinksulfat, Kochsalz, Natriumbikarbonat, Natriumsilikat, Kalk, Wasser und Holz, Stroh, Papier, Baumwolle und dgl. (amerikanisches Patent Nr. 504988).

Keiner Schmierung mit Oel, sondern lediglich der Anfeuchtung mit Seifenwasser bedürfen Lager, die aus einer Masse aus Sägespänen, pulverisiertem reinen Eisen, Graphit, Firnis und Vaselinöl sowie geringen Mengen schwarzer Seife hergestellt sind (**Hermann Kirchbaum** und **Dr. med. Albert Schnitzer** in **Stendal**, D. R. Patent Nr. 55962, britisches Patent Nr. 11392/1890).

Späne von Kokos-, Stein-, Paranüssen u. dgl. ergeben eine Kunstmasse, wenn man sie reinigt, mit wolframsaurem Natrium imprägniert, mit Kollodiumwolle und Kampher preßt, trocknet und nochmals in Formen preßt (D. R.-Patent Nr. 82294, britisches Patent Nr. 13623/1894 **Thiele & Stocker** in **Stargard i. P.**).

George Bostwick in **Petrierolt** (Engl.) behandelt die Corozonuß mit Chlorkalzium, pulverisiert sie alsdann, mischt sie mit Baumwollsamen, Kork, Kohle und einer aus dem Star- oder Jellyfisch gewonnenen Flüssigkeit. Auf diese Weise entsteht ein Dampfkessel- oder Röhrenisoliermaterial (amerikanisches Patent Nr. 648339, britisches Patent Nr. 17877/1899).

Gemahlene Kakaoschalen, Fasermaterial [und oxydierbare Oele] verwenden **H. Redmayne Romney** in **Crouch End**, **James Thorne** in **Uxbridge** und **The Tricrone Manufacturing Company Limited** in **London** zur Herstellung einer bildsamen Masse (britische Patente Nr. 3100/1898 und 17908/1898).

Karl Gasser in **Bern** (schweizerisches Patent Nr. 22569) stellt feuersichere Kunstholzplatten aus Pflanzenfasern und Magnesia her.

Die in Mexiko unter der Bezeichnung „Yule", „Copelm", „Yerba del Negro", „Gnayule", „Jiguhite" und „Hule" bekannte Pflanze (Synanthereoens Mexicanus) verarbeitet **William Prampolini** in **San Luis Potosi** (Mexiko) mit den Oelrückständen, Gasolin, Naphtha usw. flüchtiger Kohlenwasserstoffe zu Kautschukersatzmittel (amerikanisches Patent Nr. 645331).

Digitized by Google

Holz und Ton vereinigt Ch. Cannelot Girard (französisches Patent Nr. 353071) zu einer hobelbaren Masse.

Zu Parkettierzwecken empfiehlt A. Émile Morin Holzstücke mit Magnesiumoxychlorid zu vereinigen (französisches Patent Nr. 380764).

Aus körniger Zellulose mit ebensolcher faseriger Substanz und einem Bindemittel gewinnt G. Chandon de Briailles Kunstholzplatten (schweizerisches Patent Nr. 35935).

Federgeschosse werden nach dem Vorschlage der Société Sayne Frères hergestellt, indem man die Federkugeln in einem Kern befestigt, der aus einem Gemisch von Kartoffelbrei, Holzspänen, Flachs oder Hanfabfälle und Roggenmehl erhalten wird (französisches Patent Nr. 364230).

Sogenannte „weiße Kohle“, das ist gekörnter Mais, verarbeitet Jacques Prégnal in verschiedener Weise auf feste Gegenstände (französisches Patent Nr. 378322).

Edmund Barthelmi mischt Holzspäne, Kokosfasern, Ramiefasern u. dgl. mit Teer, Harz oder dgl. (französisches Patent Nr. 389433).

Als Isoliermasse für elektrotechnische Zwecke soll in erster Linie das Produkt dienen, das nach dem Verfahren von Paul Tonn in Berlin (D. R. Patent Nr. 132780) erzeugt wird. Danach werden Sägespäne mit Blut getränkt und dem faulenden Gemisch Zementpulver zugesetzt, bis eine trockene Masse entsteht, die vermahlen und nach Zusatz von trockengerührtem Gummibrei in Heißformen zu Platten oder Fassonstücken gepreßt wird.

Holz oder Knochen vermag die Masse zu ersetzen, die nach dem Verfahren der United States Chemical Wood Company in Detroit (Mich.) aus Holzfaser und einem Gemisch von Getreidemehl und Gips gewonnen wird (britisches Patent Nr. 1838/1901).

Heinrich Förster in Dresden stellt plastische Massen, die ein marmorartig geädertes Aussehen aufweisen, dadurch her, daß er durch Hitze erweichten, unter Zusatz eines Bindemittels zusammengepreßten Elfenbein- oder Hornspänen Fasern von Holzwolle oder andere rohe Pflanzenfasern beimischt (D. R. Patent Nr. 168360).

Zellulosehaltige Stoffe geben mit Alkaliverbindungen enthaltenden Materialien, wie Ton und Asche, und Melasse zu einer gleichförmigen Masse geknetet, eine Wärmeschutzmasse (Adolf Haubner in Prag, österreichisches Patent Nr. 35727).

Plastisch und daher geeignet zum Bekleiden von Steinen, Platten und dgl. ist die Masse, die man nach dem Vorschlage Raphael Girard de Vesone in Paris durch Mischen von kleinen Stücken oder gepulvertem Kork, Gips, Dextrin und Eisenoxyd erhält (amerikanisches Patent Nr. 479967).

Als Glaskitt besonders geeignet ist die plastische Masse, die erhalten wird, wenn Bleiweiß, Wachs, Talk und Korkpulver oder Mehl vereinigt wird (Charles E. Gale in New-York, amerikanisches Patent Nr. 743432).

(Schluß folgt.)

Referate.

Vorschläge zur einheitlichen Ausführung vergleichender Vorarbeiten zur Kautschuk-Wertbestimmung für International Rubber Testing Committee. (Gl.-Ztg. 25, 1271 (1911).)

Auf die ausführliche Wiedergabe des Inhalts der Arbeit von F. Bunnell (Le C. et la G.-P. 1911, 8011) folgen Erwiderungen von Dr. Fritz Frank, in denen er die Vorschläge von B. prüft und dessen Kritik seiner eigenen Arbeit zu entkräften sucht. Frank kann in den neuen Forderungen keine Verbesserungen finden, ebenso erscheinen ihm die Einwendungen gegen seine Vorschläge unberechtigt. Vor allem hält er in seiner Anleitung die Faktoren für vermieden, die den Wert der Viskositätsmessungen zu beeinträchtigen imstande sind (vgl. Ref. in Nr. 13 dieser Zeitschr.). Im Anschluß wird — als Antwort an Pontio (Le C. et la G.-P. 1911, 1108) — hervorgehoben, daß die Viskositätswerte nicht absolut, sondern relativ für Kautschuksorten verschiedener pflanzlicher und geographischer Herkunft gelten sollen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen; von allgemeinerem Interesse werden erst international angenommene Vorschläge sein. Loewen.

Hoernes, Herm.: Ballonhüllen und Dichtungsmittel. (Gl.-Ztg. 25, 1261 (1911).) (Aus „Buch des Fluges“, herausgeg. v. Herm. Hoernes, Verlag von G. Szelinski, Wien.)

Kurze Besprechung der in Betracht kommenden Materialien, ihrer Vorzüge und Fehler. L.

S. W. Minikin: Der Vakuumapparat zum Trocknen von Rohgummi. (Gl.-Ztg. 25, 1318.)

Der Vakuumapparat soll nur als Aushilfsapparat neben der gut ventilierten Lufttrockenkammer Bedeutung haben. (Die angeführten Versuche scheinen dem Ref. zur Begründung einer so allgemeinen Behauptung ganz unzulänglich.) Loewen.

Beadle, Clayton and Stevens, Henry P.: Der Säuregehalt von Rohkautschuken. (Ind. Rub. Journ. 41, 125 (1911).)

Es ist behauptet worden, daß die geräucherten (Para-)Kautschuke den mit Säure behandelten (Plantagen-)Produkten überlegen seien. Da nun eine einfache Betrachtung lehrt, daß auch die geräucherten Materialien nämlich durch die aus dem schwelenden Holz entweichende Essigsäure koaguliert sind, prüften die Verfasser eine Reihe von Rohkautschuken auf ihren Säuregehalt. Er wurde auf verschiedene Weise bestimmt und als Essigsäure berechnet; die Resultate gibt folgende Tabelle:

Kautschuk	% Essigsäure
Fine Hard Para	0,156
„ „ „ anderes Muster	0,126
„ „ „ „ „	0,120
Fine Soft Para	0,132
„ „ „ anderes Muster	0,168
Plant. Dark Sheet	0,228
„ „ „ anderes Muster	0,19[illegible]
Plant. Pale Sheet	0,291
„ „ „ anderes Muster	0,240
„ „ „ „ „	0,150
„ „ Crepe	0,120

Es folgen noch vier gewaschene Plantagenkautschuke, die 0,017 und 0,020 % Säure enthielten. Zum Schluß wird eine Angabe bezweifelt, wonach der Extrakt aus geräuchertem Para alkalisch reagiert haben soll. Loewen.

Frank, Dr. Fritz: Leimigwerden von Kautschuk. (Ind. Rub. Journ. 41, 1217.)

Ergänzende Antwort auf eine (anonyme) Literaturzusammenstellung über diesen Gegenstand im Ind. Rub. Journ., 41, Heft 20, S. 12. L.

Pearson, Henry C.: Britisch-Guiana und Kautschuk. (Ind. Rub. World 44, 299–343 (1911).)

Reisebrief. L.

Die Fabrikation von isolierten Drähten. („By a Practical Man“). (Ind. Rub. World 44, 310, 311.) L.

Spence, D. and Scott, J. H.: Beitrag zur Chemie des Kautschuks. Theorie der Vulkanisation. (Koll. Ztschr. 8, 304 (1911).)

Im Anschluß an die Arbeit von Ostwald (Koll.-Ztschr. 6, 136 (1910)) besprechen die Verfasser die Theorie der Vulkanisation. Ostwald hatte den Vorgang bei der Vulkanisation als reine Adsorptionserscheinungen aufgefaßt. Gegen diese Ansicht spricht erstens der Umstand, daß der Vulkanisationsschwefel auf physikalischem und selbst chemischem Wege aus dem Kautschuk nicht zu entfernen ist (Alexander, Chem.-Ztg. 33, 789 (1910)), dann der, daß der Schwefel in das Kautschuktetrabromid übergeht, indem 1 S imstande ist, 2 Br zu vertreten. Aus ihren Experimenten schließen nun die Verfasser, daß, wenn auch der „gebundene“ Schwefel chemisch gebunden erscheint, doch mindestens ein Teil des „freien“ Schwefels adsorbiert ist. Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung von Versuchen erstens über die Wirkung von Alkali auf unvulkanisierten Kautschuk, zweitens über Vulkanisation des regenerierten Kautschuks, drittens über die Bromierung von vulkanisiertem Kautschuk. Den größten Teil nimmt viertens die Untersuchung des sogenannten freien Vulkanisationsschwefels ein, deren Resultate in zahlreichen Tabellen und Kurven niedergelegt sind. Loewen.

Haywood, E. M.: Das Erneuern der Laufflächen von Pneumatiks. (Ind. Rub. Journ. 41, 1303.) L.

Schidrowitz, Philip: Säuregehalt von Rohkautschuk und Säurekoagulation. (Ind. Rub. Journ. 41, 1321.) L.

Digitized by Google

Barrows, Frank E.: Synthetischer Kautschuk. Eine Uebersicht über die Literatur. (Ind. Rub. Journ. 41, 1315 und 1353.)

Eine auszugsweise Wiedergabe der Arbeit, die selbst nur referiert, verbietet sich von selbst. Doch seien, in Ergänzung des Aufsatzes in Nr. 3 und 4 dieser Zeitschr., die Literaturstellen angeführt in der Reihenfolge, wie sie Barrows gibt, und mit kurzen Angaben ihres wesentlichen Inhalts. Williams, J. Chem. Soc. 15, 110 (1862): erste Untersuchung über Isopren, enthält bereits Beobachtungen über Polymerisation. Bouchardat, Compt. Rend. 89, 1117 (1879): Polymerisation unter der Wirkung von HCl. Tilden, Chem.-News 1882, 46 S. 120: Bildung von Isopren aus Terpentin, Polymerisation mit HCl. Tilden, Trans. Chem. Soc. 1884, 410: weitere Untersuchungen über den gleichen Gegenstand. (Vergl. Tilden, Ind. Rub. Journ. 36, 321 (1908).) Wallach, Ann. d. Chem. 238, 88 (1887): Polymerisation am Licht. Tilden, Chem. News 1892, 65 S. 265: spontane Polymerisation. Weber, Jour. Soc. Chem. Ind. 13, 11 (1894): wie vor. Tilden, Chem. News 1908, 97 S. 4, wie vor. Harries, Ind. Rub. Journ. 39, 630 (1910) u. a. Gi.-Ztg. 24, 850 (1910): Polymerisation von Isopren in Gegenwart von Eisessig. Perkins, Trans. Chem. Soc. 1910, 1886: Polymerisation. — Pilanis St. George, Engl. P. 15544/1892: künstlicher Kautschuk aus Terpentindämpfen und Salzsäure. Heinemann, Engl. P. 21 772/1907 u. Franz. P. 391 785: Isopren aus Acetylen, Aethylen und Chlormethyl. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Franz. P. 417 ...: Kautschuk aus Isopren. — Couturier, Ann. de Chimie 6 Ser. Vol. 26, 485 (1892): 2,3 Dimethyl-1,3 Butadien, Diisopropenyl. Kondakoff, Journ. f. prakt. Chemie 62, 175 (1900) u. 64, 109 (1901): Polymerisation von Diisopropenyl. — Bad. Anilin- u. Sodafabr., Engl. P. 14 281/1910 u. Franz. P. 417 768, wie von Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Engl. P. 15251/1910: Kautschuk aus Erythren. — Thiele, Ann. 319, 227 (1901): Polymerisation von Piperylen (α Methyldivinyl). Lebedeff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, 949 (1910): Polymerisation von Erythren, Isopren und Diisopropenyl. Harries, Chem. Ztg. 1910, 315: Bildung und Konstitution des Kautschuks. Pickles, Vortrag vor der Brit. Assn. Reports 1906, 247, Trans. Chem. Soc. usw.: Konstitution des Kautschuks: Ketten $-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$. Dieser letzten Theorie fügt Barrows noch eine eigene über die spiralige Anordnung der Ketten im Raum an. — Auf Vollständigkeit macht die Arbeit nicht Anspruch („more or less completely“). Loewen.

Heinz, P.: Wegenreifen in Rußland. (Gi. Ztg. 25, 1391.) L.

Vernet, G.: Hevea Brasiliensis. Ueber die Zubereitung und den industriellen Wert der verschiedenen Rohkautschuksorten. (Le C. et la G.-P. 1911, 5291.) L.

Bruneau, H.: Ueber den Ausdehnungskoeffizienten des Kautschuks. (Le C. et la G.-P. 1911, 5286.)

Theoretisch-physikalische Studie. L.

Caspari, W. A.: Die Bromierung des vulkanisierten Kautschuks. (Le C. et la G.-P. 1911, 5289.)

Als wesentliches Ergebnis der Arbeit ist die Tatsache zu betrachten, daß das Brom imstande ist, einen Teil des (durch Acetonextraktion ermittelten) Vulkanisationsschwefels zu verdrängen. Dabei bleibt noch die Frage offen, ob dieser Schwefel chemisch oder physikalisch vom Kautschuk gebunden (oder adsorbiert) ist. Die Resultate der Experimente sind zahlenmäßig in 4 Tabellen, sowie in 4 Kurven niedergelegt. Loewen.

Bysow, B.: Studien über die Vulkanisation. (Le C. et la G.-P. 1911, 5291.)

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Heißvulkanisation. Sie wird als Adsorptionserscheinung erklärt, das Verderben von vulkanisiertem Kautschuk wird auf eine allmählich eintretende chemische Reaktion zurückgeführt. Im zweiten Teil wird die Kaltvulkanisation besprochen; den in der Kolloid-Zeitschrift (8, 209 u. a.) früher entwickelten Gedanken wird nichts Neues hinzugefügt. Loewen.

Schwartz, Alfred und Kemp, Philip: Die thermischen Phänomene beim Kautschuk. (Le C. et la G.-P. 1911, 5193.)

Physikalische Studie über die eigentümlichen Beziehungen zwischen Temperatur und Ausdehnung von (vulkanisiertem) Kautschuk an Hand der Literatur und eigener Versuche vorwiegend theoretisch behandelt. L.

Breuil, Pierre: Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks. (Le C. et la G.-P. 1911, 5198.)

Der Zweck der Arbeit ist die Feststellung der Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Kautschuks als Funktion folgender vier Faktoren: 1. Dauer der Vulkanisation, 2. Temperatur bei der Vulkanisation, 3. Natur des Gummis und 4. Temperatur bei der mechanischen Prüfung. Aus gutem Para- und Kongokautschuk wurden vier Mischungen hergestellt: Para, Kongo, 2 Para + 1 Kongo und 1 Para + 2 Kongo, je mit 10% Schwefel. Diese wurden bei 135° und 145° vulkanisiert in Zeiten von ¹/₂, 1, 1¹/₂, 2, 2¹/₂ und 4 Stunden. Die erhaltenen Produkte sowie Proben der unvulkanisierten Mischungen wurden bei Temperaturen von —12° bis +19° sowie bei Zimmertemperaturen (19°) der Prüfung auf Dehnung, Härte und Elastizität unterworfen. Das umfangreiche Zahlenmaterial ist in 8 großen Tabellenpaaren und einigen kleineren Tabellen niedergelegt, auf die hier nur verwiesen werden kann. (Zu bedauern ist, daß alle analytischen Angaben über den gebundenen Schwefel fehlen, die von großem Interesse wären. D. Ref.) Das tatsächliche Resultat ist im wesentlichen folgendes: Wie zu erwarten, geben die Proben aus reinem und die mit ²/₃ Para bessere Werte als die mit reinem oder ²/₃ Kongo. Der Einfluß der Temperatur macht sich dahin geltend, daß bei 145° der gleiche Effekt 2—4mal so schnell erreicht wird wie bei 135°. Eigentümlich ist, daß kurze Dauer der Vulkanisation (bei der gegebenen Schwefelmenge ¹/₂ Stunde) ungünstig auf das Material wirkt. Er dürfte dies daher stammen, daß bei der Vulkanisation die Wärme — wie auch sonst — die Qualität zunächst verschlechtert, während der vorteilhafte Einfluß des Schwefels erst allmählich zur Geltung kommt. — Bestätigt wird diese Vermutung dadurch, daß die kurz vulkanisierten Proben dem unvulkanisierten Kautschuk darin ähneln, daß sie bei niederer Temperatur wesentlich an Dehnungsfestigkeit gewinnen. — Die bleibende Deformation (Verlängerung) der auf Zug beanspruchten Muster steigt mit der Dauer und der steigenden Vulkanisationstemperatur. Während aber die Zerreißfestigkeit bei den 135°-Proben mit den angewandten Zeiten steigt, fällt sie merkwürdigerweise bei den 145°-Proben zwischen 2¹/₂ und 4 Stunden, so daß also hier ein Vulkanisationsoptimum passiert sein muß. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, dessen Lektüre noch manches Interesse bietet. Loewen.

Flamry, R. de: Die Gewinne aus der Kautschukfabrikation (Les Bénéfices par le Caoutchouc.) (Le C. et la G.-P. 1911, 1306 5343.) Kaufmännische Studie. L.

Juwalle, Henri: Die Heveapflanzungen in Cochinchina. (Le C. et la G.-P. 1911, 5308.) L.

Spence, D. und Galletly, J. C.: Ueber die Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. Zersetzung der Bromides durch Schmelzen mit Soda. (Le C. et la G.-P. 1911, 5313.)

Nachdem die Verfasser früher (Gi. Ztg. 25, 881 (1911)) darauf hingewiesen hatten, daß bei der Zerstörung des Kautschuktetrabromids (nach Budde) mit Salpetersäure stets Verluste eintreten, empfehlen sie jetzt, zur Vermeidung dieser Fehler das Bromid mit Soda auf dunkle Rotglut zu erhitzen; dadurch gelingt, das Brom quantitativ — nach Lösen der Schmelze und Ansäuern mit Salpetersäure — zur Bestimmung. Die analytischen Belege sind in 4 Tabellen wiedergegeben. Loewen.

Gidvall, Albert: Die deutsche Kautschukindustrie. Ihre Entstehung, Entwicklung, ihr derzeitiger Bestand und ihre Weltmarkterfolge. (Deutsch und englisch.) (Gi. Ztg. 25, 1421.) L.

Die Entwicklung und der Stand der Maschinentechnik in der Gummiindustrie. (Anonym, deutsch und englisch.) (G.-Ztg. 25, 1430.) L.

Marzahn, R.: Die Entwicklung der Kautschuk- u. Guttaperchachemie in den letzten drei Jahrzehnten. (Gi. Ztg. 25, 1433.) L.

Klinckowstroem, Graf Carl v.: Die Entdeckung des Kautschukbaums. (Gi. Ztg. 25, 1419.) L.

Baudin, Clayton u. Stevens, H. P.: Rohgummi und seine Bewertung. Vortrag, gehalten auf der letzten Chemical and Engeneering Exhibition. (Ind. Rub. Journ. 41, 1499.)

Uebersicht über die Bewertung des Rohgummis nach seiner Herkunft und Herstellung, sowie nach seinem Verwendungszweck in der Fabrikation. L.

Breuil, Pierre: Zur Vereinheitlichung der Kautschukuntersuchungsmethoden. (Le C. et la G.-P. 1911, 5311.)

Frank, Fritz: Zur Wertbestimmung des Kautschuks. (Gi.-Ztg. 25, 1182.) Brief von F. an die Gi.-Ztg. und Erwiderung darauf. L.

Chein, C. O.: Neue Fortschritte in der Kautschukentharzung. (Ind.-Rub. World, 44, 471.)

Besprechung des Artikels von A. Chaplet u. H. Rousset in Le Caout. et la Gutta-P., Februar und März 1911. L.

Wiehe, Joseph T.: Neuformen (Reforming) von Gummi, die neuen Verfahren. (Ind. Rub. World 44, 375.)

Verfasser warnt vor den neuen Verfahren, bei denen neue Gegenstände durch Pressen und Erhitzen feinpulverisierten Altmaterials dargestellt werden. L.

Dr. Bürgdamann: Ueber eine Methode zur schnellen Bestimmung von Füllstoffen in Gummimischungen. (G.-Ztg. 25, 1521.)

Wenn Gummiproben zur Bestimmung der (mineralischen) Füllstoffe mit Petroleum bei ca. 230° aufgeschlossen werden, zeigen die erhaltenen Suspensionen meist den Uebelstand, kaum klar filtrierbar zu sein. Dieser Fehler wird nach dem neuen Vorschlag beseitigt, indem die Filtration durch einen mit Kieselgur bis etwa zur Hälfte gefüllten Goochtiegel vorgenommen wird. Man braucht hierbei die Lösung nicht erkalten zu lassen (was oft selbst nach tagelangem Stehen nur unvollständig erreicht wird), sondern kann nach dem Lösen der Substanz und Verdünnen mit Benzol sofort filtrieren; dabei ist das Filtrat sofort klar, die Operation in 1 bis 2 Stunden beendet. Loewen.

Hillitzk, Dr. Karl: Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse. (Gi.-Ztg. 25, 1561.)

Antwort auf die gleich betitelte Arbeit Alexanders. Interessant ist, daß Gottlob aus seiner Arbeit selbst nicht den Schluß zieht wie Harries, daß nämlich dem Nitrosiren quantitativ ein Produkt von der Zusammensetzung entsteht, wie sie H. seinem „Nitrosit c“ zuschreibt. L.

Stern, Dr. Ernst: Technische Berichte über die II. internationale Kautschukausstellung in London. (Gi.-Ztg. 25, 1470, 1604.)

Die Abschnitte behandeln: 1. Materialprüfungen, 2. synthetischen Kautschuk, 3. Koagulation des Kautschuks, 4. Guayule-, Jelutong-, Manoc-, Mineralkautschuk, 5. Regenerate. L.

Breuil, Pierre: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Le C. et la G. P. 1911, 53[illegible].)

(Fortsetzung.) Kautschukblatt-Schneidemaschinen. L.

Jumelle, Henri und Perrier de la Bathie, H.: Die Kautschukpflanzen von West- und Südwest-Madagaskar. (Le C. et la G. P. 1911, 5335.) L.

De Wildeman, E.: Die Regulierung des Kautschukverkaufs im Belgischen Congo. (Le C. et la G. P. 1911, 5348.) L.

Rousset, H.: Die Erfindung der „Faktise" durch die Chinesen. (Le C. et la G. P. 1911, 5381.) L.

Wray, L.: Die Qualität des Plantagenkautschuks. (Ind. Rub. Journ. 42, 378.) L.

Bücher-Besprechungen.

Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Von Dr. H. Wichelhaus, Geh. Reg.-Rat, Prof. a. d. Universität Berlin. Mit 32 Figuren im Text und 1 Tafel. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Ferdinand Fischer.) Leipzig, Verlag von Otto Spamer. Preis geheftet Mk. 7.50, geb. Mk. 8.75.

Das Buch behandelt hauptsächlich die Sulfurierung, die nach einem allgemeinen Ueberblick speziell in bezug auf die Darstellung des Türkischrotöles, Veränderung der Fette und die Darstellung von Sulfosäuren besprochen wird; die Alkalischmelze der Sulfosäuren, welche bekanntlich im Jahre 1869 von dem Autor in Verbindung mit der Firma Kunheim & Co. mit so großem Erfolg in die Technik eingeführt wurde, folgt in einem weiteren Kapitel. Ein kurzer Abschnitt behandelt die Esterifizierung. s.

Die Isoliermittel der Elektrotechnik von Ingenieur **Karl Wernicke**. (Heft 17 der „Elektrotechnik in Einzeldarstellungen".) Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig. — Preis geh. Mk. 5.50, geb. Mk. 6.—.

Wenn auch vorliegender Band schon vor einiger Zeit erschienen ist, so soll an dieser Stelle doch darauf hingewiesen werden, weil die Literatur auf diesem immer wichtiger werdenden Gebiete recht klein ist und vielen unserer Leser eine Uebersicht über Isoliermaterialien und deren Prüfung sehr willkommen sein dürfte. Der Autor teilt den von ihm bearbeiteten Stoff in folgende fünf Kapitel: Anforderungen an die Isoliermaterialien. Die Prüfung der Isoliermaterialien. Beschreibung der wichtigsten Isoliermaterialien. Anwendung. Freileitungsisolatoren.

Gerade auf einem solchen Grenzgebiete ist eine Zusammenstellung wertvoll, denn der Chemiker kennt gewöhnlich die Anforderungen zu wenig, welche der Elektrotechniker stellt und umgekehrt läßt der Elektrotechniker sich manchmal von wohltönenden Namen beeinflussen, ohne der Zusammensetzung der Isoliermaterialien das nötige Verständnis entgegenzubringen. Es sind in dem Buche 37 Isoliermaterialien beschrieben, außerdem noch 5 imprägnierte Papiere und Gewebe; die Prüfungsmethoden auf Durchschlagsfestigkeit, Feuchtigkeitsaufnahme, Feuersicherheit, mechanische Festigkeit, Lebensdauer sind eingehend und an Hand zahlreicher Abbildungen geschildert.

Unsere Zeitschrift wird sich mit diesen für die Elektrotechnik so wichtigen Kunststoffen noch vielfach beschäftigen; zur Orientierung sei das Studium der Arbeit von Wernicke empfohlen. -s.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben von Professor Dr. **Georg Lunge** und Dozent Chefchemiker Dr. **Ernst Berl**. — Sechste vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. — Band I (1910), Mk. 18.—, geb. Mk. 20.50. — Band II (1910), Mk. 20.—, geb. Mk. 22.50. — Band III (1911), Mk. 22.—, geb. Mk. 24.60. — Band IV (Schlußband) erscheint Ende dieses Jahres. — Verlag von Julius Springer in Berlin.

Der vorliegende dritte Band dieses klassischen Werkes enthält u. a. ein von Dr. Franz Frank und Dr. Eduard Marckwald bearbeitetes, 41 Seiten umfassendes Kapitel „Kautschuk und Kautschukwaren", das eine vortreffliche Uebersicht über dieses Gebiet gewährt. Die Autoren teilen den Stoff in folgende vier Abschnitte: A) Rohkautschuk und vulkanisierter Kautschuk. B) Die für die Kautschukindustrie in Frage kommenden Rohstoffe. C) Die analytischen Methoden der Untersuchung von Kautschukwaren und ihre Ausführung im einzelnen. D) Die Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit.

Im Abschnitt A wird vor allem die Untersuchung und Wertbestimmung von Rohkautschuk behandelt, wobei der direkten Bestimmung der Kautschuksubstanz der größte Raum gewährt ist; wir finden die Verfahren nach Budde, Harries, Alexander, Schneider-Fendler und Spence in möglichst prägnanter Fassung wiedergegeben. Auch die Axelrod-Schneidersche Viskositätsbestimmung sowie die Bestimmung des Eiweißgehaltes ist beschrieben. Den Schluß des Abschnitts bilden einige allgemeine Bemerkungen über Vulkanisation; zweckmäßig werden gerade hier die Regenerierungsmethoden und die Analyse des regenerierten Kautschuks (über die in einem späteren Abschnitte einiges gesagt ist) anzufügen sein. — Der Abschnitt B behandelt die Zusatz- und Surrogatstoffe, insbesondere weißen und braunen Faktis, Asphalt, Pech, Paraffin, Ceresin etc., dann Schwefel und die in Betracht kommenden Schwefelverbindungen (Schwefelchlorür, Goldschwefel, Zinnober).

In dem Abschnitt C werden zunächst die vorbereitenden und allgemeinen Arbeiten zur Untersuchung von Kautschukwaren mitgeteilt, daran reiht sich die Ausführung der Gesamtanalyse (mit tabellarischen Zusammenstellungen) und endlich wird die Interpretation der Analysenwerte abgehandelt. Vorschriften für die Kontrolle und Untersuchung des Isoliermaterials für elektrische Leitungen folgen in einem ersten Anhang, während ein zweiter Anhang (Allgemeines zur Analyse) noch folgende Dinge berücksichtigt: Vulkanisationskoeffizient, Untersuchung von mit Kautschukmischungen überzogenen Geweben, Analyse von Kautschuklösungen und Pasten, spezifisches Gewicht von Kautschuk u. Kautschukwaren, mikroskopische Prüfung. Die Autoren selbst haben durch Einführung des Nitrosites mit Anwendung der Oxydation von Ozon die analytische Beurteilung des Kautschuks und der Kautschukwaren in wertvoller Weise gefördert.

Im Abschnitt D werden die chemischen und physikalischen Methoden der Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Gebrauchsfähigkeit, welche sich natürlich dem jedesmaligen Gebrauchszwecke der betreffenden Kautschukgegenstände anzupassen haben, mitgeteilt, wobei die rein mechanischen Prüfungen und die hierfür nötigen Prüfungsapparate besonders berücksichtigt werden. — Den Schluß des ganzen Kapitels bildet ein Anhang: Guttapercha und Balata, in welchem insbesondere über die Untersuchung der Guttapercha Angaben gemacht werden. Die ganze Arbeit der Herren Dr. Frank und Dr. Marckwald ist außerordentlich klar, übersichtlich und — bei möglichst gedrängter Fassung — sehr reichhaltig.

In Band III des Lunge-Berlschen Werkes kommt für unsere Leser besonders noch das von Dr. Lewkowitsch bearbeitete Kapitel „Oele, Fette und Wachse", insbesondere „Spezielle Methoden der Oel- und Fettindustrie", sowie die Abschnitte „Lithographenfirnisse, polymerisierte Leinöle, gekochtes Leinöl, Leinölfirnis, Firnisöle, Leinölersatz und Lacke" sowie „oxydierte Oele" hervorzuheben sind. — Ferner sei hingewiesen auf das von Dozent Direktor Dr. Karl Dieterich bearbeitete Kapitel „Die Untersuchung der Harze, Balsame und Gummiharze", endlich auf das Kapitel „Organische Präparate" (von Dr. J. Messner). In dem noch erscheinenden vierten Band hoffen wir die Untersuchungsmethoden für Kunstseide, Kunstleder, Zelluloid u. a. zu finden. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 236337 vom 3. 7. 1910 (Zusatz zum Patent Nr. 226888). Anna Weder geb. Kaufmann in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Fußbodenbelages. Man durchknetet Frucht- oder Stärkemehl mit Glyzerin und Terpentinöl (oder einem anderen Oel), mischt es mit Korkmehl oder einem anderen Füllstoff und setzt dann soviel 8—10%ige Viskose zu, daß die Masse eine zum Aufstreichen oder Aufstampfen geeignete Beschaffenheit zeigt, worauf man sie auf Gewebe aufbringt. K.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 237210 vom 26. 3. 1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von gefärbten azidylierten Zellulosederivaten. Man erhält gefärbte azidylierte Zellulosen von großem technischem Wert, wenn man gefärbte Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte (wie Baumwolle, Holzzellstoff, Oxyzellulose oder Hydrozellulose) dem Azidylierungsprozeß unterwirft. Als gegen die Azidylierung geeignete Farbstoffe sind zu nennen: Algolrot, Helindonscharlach, [illegible], Diaminbrillantscharlach, Algol- und Indanthrenblau, Katigenbrillantgrün, Katigenbrillantviolett, [illegible], Katigenschwarz, Immedialschwarz. Die Azidylierung erfolgt in üblicher Weise und lösen sich die entstehenden Azidylierungsprodukte. Diese Lösungen kann man direkt weiterverarbeiten oder daraus die gefärbten Gebilde in üblicher Weise isolieren und auf Fäden, Films usw. verarbeiten. K.

D. R.-Patent Nr. 23 261 vom 22. 9. 1907. Sophie Lyneda geb. Kreddell in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Alkalizellulosexanthogenat in pulverförmigem, unzersetzlichem und haltbarem Zustande aus rohem Alkalizellulosexanthogenat. Das Rohprodukt wird ohne vorherigen Zusatz von Wasser mit einem Alkohol, vorzugsweise Aethylalkohol, durchgeknetet, bis die Masse eine gleichförmige Beschaffenheit angenommen hat und beim Trocknen zu Pulver zerfällt. Eventuell setzt man dem Alkohol geringe Mengen einer Säure (Essigsäure, Milchsäure, Weinsteinsäure) zu. K.

Digitized by Google

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 236 907 vom 15. 9. 1908. Zusatz zum D. R. Patent 230 394 vom 22. 1. 1907. C. Rudolf [illegible] und G. Gottlieb Dienes in Zürich. Verfahren zur Gewinnung von Kunstfäden aus Eiweißkörpern u. dgl. Zur Gewinnung des Seidenfibroins ist in der Patentschrift 230 394 ein Verfahren beschrieben, das auf der nicht vorauszusehenden Tatsache beruht, daß Ameisensäure sich gegenüber den in Betracht kommenden Rohstoffen ganz anders, und zwar weitaus günstiger verhält als die bisher in Betracht gezogene chemisch analoge Essigsäure. Es hat sich nun herausgestellt, daß das in genannter Patentschrift beschriebene Verfahren einer erheblich erweiterten Ausgestaltung und Anwendung fähig ist. Insbesondere wurde festgestellt, daß der Ameisensäure auch ein Lösungsvermögen für Hautfibroin zukommt. Wenn auch, wie bekannt ist, Essigsäure Hautfibroin sowie im allgemeinen Eiweißstoffe zu lösen vermag, und essigsaure Eiweißlösungen eventuell unter Mitverwendung von Härtungsmitteln auf Fäden oder dgl. verarbeitet werden können, so könnten doch wegen der chemischen Einwirkung der Essigsäure auf jene Stoffe, die dadurch Spaltungen erleiden, zufriedenstellende Ergebnisse nicht erzielt werden. Demgegenüber ist das in Ameisensäure gelöste Eiweiß anscheinend nicht gespalten. Verdunstet man derartige ameisensaure Lösungen, so erhält man durchsichtige Films, die vollständig wasserunlöslich sind, und zwar auch dann, wenn das Eiweiß vorher wasserlöslich war. Verdunstet man dagegen die analogen essigsauren Lösungen auf einer Glasplatte, so erhält man schmierige, wasserlösliche Massen, die technisch wertlos sind. Bringt man getrocknete entfettete oder auch frische Därme mit Ameisensäure zusammen, so quellen sie zunächst auf, um nach längerer Zeit vollständig in Lösung zu gehen. Hieraus lassen sich beim Verdunsten Häutchen gewinnen, die auch wieder wasserunlöslich sind. Daraus kann geschlossen werden, daß die Ameisensäure wenigstens in der Kälte keine tiefergehende Spaltung des Moleküls bewirkt. Es ist zweckmäßig, hierbei so zu verfahren, daß man den Darm anfangs nur mit einer geringen Menge Ameisensäure behandelt, bis er gequollen ist, und daß man nachher erst soviel Ameisensäure zugibt, daß Lösung erfolgt. Statt Därme kann man auch andere fibroinhaltige Teile tierischer Körper auf die beschriebene Weise auf Lösungen verarbeiten. Weiter hat sich herausgestellt, daß Ameisensäure ganz allgemein Eiweißstoffe oder eiweißähnliche Stoffe zu lösen vermag und daß dabei die an sich wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Albumin, in wasserunlösliche Produkte übergehen, die in dieser Hinsicht dieselbe wertvolle Eigenschaft aufweisen wie das aus der ameisensauren Lösung beim Verdunsten wieder abgeschiedene Fibroin. Diese Eigenschaft der Ameisensäure ermöglicht die unmittelbare Herstellung von Kunstfäden aus Eiweiß ohne Mitbenutzung von Formaldehyd. Ebenso lassen sich daraus Films oder Formstücke in Gestalt dünner Platten u. dgl. erzeugen. Man verfährt am besten so, daß man die Lösung in der Kälte herstellt, da in der Wärme auf die Dauer auch Ameisensäure tiefergehende Spaltungen bewirkt. Aber auch in der Kälte darf man die Säure nicht zu lange einwirken lassen, weil sonst die nach dem Verjagen der Säure erhaltenen Rückstände Neigung zur Sprödigkeit zeigen. Um dem entgegenzuwirken, sind Zusätze von Glyzerin, Kampfer, Schellack, Tragant, Agar-Agar, Gelatine oder auch Tannin in geringen Mengen angezeigt. Man löst 100 g Eieralbumin in 99 g konzentrierter Ameisensäure. Alsdann fügt man 0,1 g in Ameisensäure gelöstes Glyzerin hinzu, wobei man zur Lösung 10 g konzentrierte Ameisensäure verwendet hat, und läßt auf dem Wasserbade verdunsten. S.

D. R.-Patent 237 200 vom 17. 12. 1909. Rudolf Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden. Es ist bekannt, den Kunstseidefaden nach und von der Spinnspule abzuziehen und zu zwirnen, wobei indes der Faden erst auf der Zwirnwelle gesäuert, gewaschen und getrocknet wurde. Dieses langwierige Nachbehandeln bedingt ein vielfaches Hin- und Hertransportieren der Zwirnwalzen mit der unvermeidlichen Gefahr, die im übrigen mechanisch schon fertig verzwirnten Fäden zu beschädigen und auf der Walze durch das nasse Nachbehandeln zu verwirren. Beim Abhaspeln der Fäden nach dem Nachbehandeln und Trocknen reißen nämlich die Fäden sehr oft. Das Anknoten der fertiggedrehten Fäden wird aber als störender Mißstand von den Weiterverarbeitern der Seide deshalb empfunden, weil die Knotenenden (im Gegensatz zum Knoten ungezwirnter Seide mit nachfolgendem Zwirnen) ohne Verzwirnung abstehen und den Faden zum Hängenbleiben in den Maschinenteilen bringen. Dieses Verfahren hat sich infolgedessen auch nicht einführen können. Um diese fühlbaren Uebelstände zu vermeiden, wird gemäß der Erfindung folgender Weg eingeschlagen. Die Seide wird in bekannter Weise auf der Spinnwalze gesäuert, gewaschen und im Naßprozeß vollständig fertig gemacht. Dann wird sie unter Abziehen von den drehbar aufgestellten Walzen in einem Gange gezwirnt und sofort durch Umleiten um eine geheizte Trommel fertiggetrocknet. Sie kommt also sofort von der Spinnwalze in einem Arbeitsgang fertig auf den Haspel oder die Spule an. Das Trocknen von Kunstseidefäden im Einzellauf durch Ueberleiten über eine Trockentrommel ist an und für sich bekannt, und zwar am Schlusse der Einzelnachbehandlung des Fadens, wobei indes erst nach dem Trocknen von der Sammelwalze gezwirnt wurde. Der Faden ging dabei also in ungezwirntem Zustande über die Trockentrommel. Nun hat aber die Erfahrung gelehrt, daß die gallertartigen nassen Einzelfäden beim Trocknen sehr leicht und oft an dem glatten heißen Trommelumfang ankleben und reißen, dann fortlaufend auf die Heiztrommel sich aufspulen und anderen gegeben werden müssen, noch dazu unter erheblicher Störung der übrigen richtig ablaufenden. Diesen Uebelstand beseitigt das neue Verfahren dadurch, daß der Faden vor dem Auflaufen auf die Trockentrommel gezwirnt wird. Durch die vorherige Verzwirnung wird der praktisch sehr große Vorteil erreicht, daß ein durch Ankleben auf der Heiztrommel abreißender Einzelfaden wieder selbsttätig von den anderen Fäden mit aufgenommen und dem Gesamtfaden von selbst wieder einverleibt wird. Erst durch die neue Kombination der zwei einzelnen an sich bekannten, aber unter anderen Verhältnissen angewendeten Verfahren zu dem neuen Verfahren wird der technische Fortschritt erreicht, in einem Arbeitsgange die vorher beliebig lange vorbehandelten nassen Kunstseidefäden gezwirnt trocken fertigzustellen. Bei der das Verfahren erläuternden Vorrichtung wird der richtige Fadenlauf durch Reinigungswalzen hinter der Einführungs- und Abnehmerwalze gesichert. S.

Französisches Patent 444 428. Bernard [illegible]. Künstliche Haare. Die künstlichen Haare werden gemäß vorliegender Erfindung hergestellt aus Zellulosematerialien, denen man eventuell gelatinöse Stoffe tierischen Ursprungs, wie Gelatine, Albumin usw. beifügt. Als Ausgangsstoffe werden verwendet Chinagras, Ramiefasern, Holzstoff, Baumwollabfall (Linters), Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Kapseln und Rinden von Pflanzen. Man löst sie bei niedriger oder erhöhter Temperatur in Säuren wie Schwefelsäure, Essigsäure, Salpetersäure u. a. oder Gemischen dieser Säuren mit anderen oder Verdünnungsmitteln. Man erhält eine viskose, fast farblose Masse, der man durch Zusatz von Farbstoffen die gewünschte Färbung geben kann. Diese viskose Masse preßt man durch bekannte Vorrichtungen in Fällflüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Benzol usw., befreit durch Waschen, Verdunstenlassen usw. von Säure, trocknet und löst wieder in geeigneten Lösungsmitteln wie Chloroform, Azeton, Alkohol, einem Gemisch von Aether, Alkohol und Kampfer u. a. und formt aus dieser Lösung das künstliche Haar in bekannter oder der oben angegebenen Weise. S.

Plastische Massen (Celluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 236 260 vom 30. 1. 1910. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer elastischen kautschukähnlichen Masse. Die durch Auskochen von Fischen (Haifische, Störe, Walfische) oder anderen See- und Süßwassertieren erhaltene Brühe wird mit Säure (Milch- oder Essigsäure) bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, die von dem dadurch abgeschiedenen Eiweiß getrennte Flüssigkeit eingedampft und dem zurückbleibenden elastischen Rückstand gegebenenfalls ein antiseptisches Mittel (schwache Formaldehydlösung) zugesetzt. Setzt man dem so erhaltenen Produkt noch Rohkautschuk zu und vulkanisiert dieses Gemisch, so erhält man eine Masse von besonderen Eigenschaften. K.

D. R.-Patent Nr. 236 913 vom 13. 8. 1910. (Zusatz zu Patent Nr. 236 260). Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung eines elastischen kautschukähnlichen Materials. Zwecks Verkürzung des Verfahrens des Hauptpatentes (Nr. 236 260) gibt man zu der sauer gemachten, vom Eiweiß getrennten Fischbrühe oder dgl. solche Mengen Tannin zu, daß alle noch in der Lösung befindlichen Eiweißstoffe ausfallen. Hierauf trennt man den Niederschlag vom Wasser, trocknet und vulkanisiert ihn eventuell. K.

D. R.-Patent Nr. 236 302 vom 19. 10. 1909. S. [illegible], Chem. Laboratorium und Versuchsanstalt für Handel und Industrie in Zürich. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Fibroin, Albumin und eiweißähnlichen Stoffen in Ameisensäure gewonnenen Körper. Lösungen von Fibroin, Albumin und eiweißähnlichen Stoffen (in Ameisensäure) werden mit Lösungen von Pentamethylendiaminsulfid ($[CH_2]_5N_2S_2$) in Ameisensäure versetzt und eingedunstet. Es resultieren dünne elastische Häutchen. Das Verfahren läßt sich auch so ausführen, daß man die Eiweißstoffe gleichzeitig mit dem Pentamethylendiaminsulfid in Lösung bringt. An Stelle des letzteren läßt sich auch mit ähnlichem Erfolge eine Substanz der Formel $(CH_2)_5N_2S_2$ verwenden. K.

D. R. Patent Nr. 236 303 vom 2. 2. 1910. (Zusatz zu Patent Nr. 236 302). R. [illegible], Chem. Laboratorium und Versuchsanstalt für Handel und Industrie in Zürich. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität der aus Lösungen von Fibroin, Albumin und eiweißhaltigen Stoffen in Ameisensäure gewonnenen Körper. Das nach dem Hauptpatent (Nr. 236 302) erhaltene Resultat wird noch wesentlich dadurch verbessert, daß man die Bildung des Pentamethylendiaminsulfids erst auf den nach dem Verdunsten der Ameisensäure zurückbleibenden Häutchen, Fäden o. dgl. bewirkt. Hierdurch wird die Möglichkeit beseitigt, daß der genannte Körper beim Behandeln mit Wasser ausgewaschen wird. Man löst z. B. 1 g Albumin in 9 g konzentrierter Ameisensäure, läßt verdunsten, wäscht das erhaltene Häutchen mit Wasser aus, legt es in Formalin, dann in Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur oder geht in umgekehrter Reihenfolge vor. In beiden Fällen entsteht unter Trübung die Bildung von Pentamethylendiaminsulfid. Dann wäscht man nochmals aus. K.

Digitized by Google

D. R.-Patent Nr. 236728 vom 4. 6. 1910. Rudolf Zimpel in Berlin-Gr.-Lichterfelde. Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse für Fahrzeugbereifung aus Leim, Leinöl und Härtemitteln. Leim oder Leim und Gelatine wird in Wasser gequellt, im Dampfbade bis zur beabsichtigten Konsistenz erhitzt und mit [illegible] versetzt. Ferner kocht man Leinöl und [illegible] für sich ab, erhitzt die Mischung auf etwa 140° und gibt ihr in heißem Leinöl angerührtes Bleiweiß zu. Beide Gemische werden heiß vereinigt und solange weiter erhitzt, bis die beabsichtigte Konsistenz erreicht ist. Zur Härtung der Masse wird endlich z. B. heiße Alaunlösung zugesetzt. Die fertige Masse wird warm in die Schläuche gebracht und muß längere Zeit, bis sie sich gesetzt hat, in Ruhe bleiben. Die Mischung hält hohe Temperaturen aus, wird nicht wässerig und ist dauernd haltbar, ohne ihren Charakter zu ändern. K.

D. R.-Patent Nr. 237151 vom 16. 7. 1908. Dr. Gustav [illegible] in Berlin. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Filmen aus Zelluloseazetat. Die Erstarrung der auf endlose Bänder gegossenen Zelluloseazetatlösungen wird durch Behandlung mit beliebigen geeigneten Chemikalien (Alkohol, Aether, Toluol usw.) beschleunigt, wodurch der Herstellungspreis durch Wiedergewinnung des Lösungsmittels bedeutend vermindert wird. K.

D. R.-Patent Nr. 237152 vom 3. [illegible] 1909. Dr. E. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Verfahren zur Herstellung von Zellulosehäutchen von beliebiger Länge aus Zelluloselösungen. Die Zelluloselösungen, insbes. die Viskoselösungen, läßt man in dünner Schicht in eine Koagulationsflüssigkeit (z. B. Ammonsulfatlösung) einfließen, und die so entstehenden Häutchen werden unmittelbar durch mehrere mit Reinigungsflüssigkeit und Säure beschickte Behälter weitergeführt. Dabei werden die Häutchen innerhalb des Koagulationsbades und der sich anschließenden Bäder, sowie so lange die Häutchen die für eine freie Bewegung noch nicht ausreichende Festigkeit besitzen, jeweils über mehrere derart angeordnete, verhältnismäßig eng zusammenliegende Rollen geleitet, daß sie sich abwechselnd mit der einen und der anderen Seite an eine Walze anlegen und so gleichmäßig und allseitig von der Flüssigkeit bespült werden. K.

Englisches Patent Nr. 27398/1909. Ernest Bloch in London und George Allison Morton in Liverpool. Verfahren zur künstlichen Herstellung von Kautschuk u. dgl. Man unterwirft Mortonen oder die Kohlenhydrate (inkl. Bornesit, Matezit oder Dambonit) der Einwirkung von Mikroorganismen (Bakterien oder Enzyme), die aus Kautschuk oder Balata liefernden Pflanzen gewonnen werden. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der Geschäftsgang in der Kautschukindustrie ist nicht mehr so stark in der Aufwärtsbewegung begriffen wie im Vorjahre. Dies drückt sich in der geringen Zunahme des [illegible] aus. Die Bewegung der Versorgung mit Rohkautschuk in den Monaten Januar bis Mai der Jahre 1907 bis 1911 spiegelt folgende Zusammenstellung der Einfuhrmengen in Doppelzentnern.

1907	1908	1909	1910	1911
72 454	65 203	55 341	84 198	85 931
−7251	−9862	+28 857	+1733	

Die Einfuhr im Monat Mai 1911 war sogar geringer als im Parallelmonat 1910. Sie ist von 16 136 Doppelzentner auf 14 905 Doppelzentner gesunken. Die Ausfuhr von Kautschukwaren nimmt jedoch noch immer erheblich zu. Sie betrug in den ersten fünf Monaten der Jahre 1907 bis 1911 in Doppelzentnern

1907	1908	1909	1910	1911
32 069	32 409	29 777	36 068	39 871
+482	+3265	+6241	+3803	

Die Ausfuhr im Mai 1911 war mit 7711 Doppelzentner noch um 968 Doppelzentner höher als im Mai 1910. Von Weichkautschukteig, Guttaperchapapier usw. wurden 3502 Doppelzentner ausgeführt, d. h. 1017 Doppelzentner mehr als im Vorjahre. Die Ausfuhr von Schläuchen, nicht für Fahrzeugreifen, stieg von 5374 Doppelzentner auf 6006 Doppelzentner. Treibriemen aus Gespinstwaren mit Kautschuk wurden exportiert 3014 Doppelzentner gegen 2803 Doppelzentner in den ersten fünf Monaten 1910. Hingegen ging die Ausfuhr von aufgelöstem Kautschuk von 1634 Doppelzentner auf 1407 Doppelzentner zurück. Kolben-, Stopfbuchsenpackungen wurden 3911 Doppelzentner, d. h. 565 Doppelzentner weniger als im Vorjahre ausgeführt. Gespinstwaren mit Kautschukfäden wurden von Januar bis Mai 1910 6661 Doppelzentner exportiert, im laufenden Jahre aber nur 5517 Doppelzentner.

Aus der Kunstseidenindustrie. Das von den Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. Frankfurt-Kelsterbach nach dem neuen Viskose-Verfahren hergestellte Fabrikat kommt unter der Marke „Lunaseide" in den Handel und findet guten Absatz. Da die Gesellschaft jedoch gleichzeitig noch nach ihrem alten Nitroseide-Verfahren arbeitet, ist die Fabrikation des neuen Produkts beschränkt. Der Patentprozeß, welchen die Gesellschaft mit den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld, den Rechtsnachfolgern der Henckel-Donnersmarckschen Kunstseidefabrik in Sydowsaue bei Stettin führt, ist auch in der Schwebe. Die Kelsterbacher Gesellschaft fabriziert übrigens nur Garne, während Elberfeld auch Gewebe in den Handel bringt. Beide Gesellschaften dürften Vorteil aus der gegenwärtigen starken Hausse auf dem Roßhaarmarkte ziehen, da sie beide künstliches Roßhaar herstellen.

Rheinische Kampferfabrik, G. m. b. H., Düsseldorf. Unter vorstehender Bezeichnung ist mit einem Stammkapital von 600 000 ℳ ein Unternehmen zur Herstellung und zum Vertrieb von chemischen Produkten, namentlich zur Herstellung von künstlichem Kampfer, zum Erwerb und zur Verwertung von Patenten der chemischen Industrie sowie zur Beteiligung an Unternehmungen der chemischen Industrie gegründet worden. Von den Gesellschaftern hat die Firma Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H. in Düsseldorf deutsche und ausländische Patente über die Herstellung von Kampfer aus Borneol, Isoborneol oder deren Estern, ferner die auf die Fabrikation von Kunstkampfer abgeschlossenen Lieferungsverträge eingebracht; die Patente sind mit 200 000 ℳ bewertet. Zu Geschäftsführern sind bestellt: Dr. phil. G. Stalmann, Rentner F. Katsche u. Vizekonsul A. Richard in Düsseldorf.

Unter der Firma **Deutsche Rockitwerke** G. m. b. H. wurde in Eidelstedt bei Altona (Elbe) mit dem Stammkapital von Mk. 60 000 eine Gesellschaft gegründet zwecks Herstellung und Vertrieb eines aus Blut durch einen chemischen Prozeß zu gewinnenden festen Stoffes, genannt Rockit.

Die Ausfuhr von Asbestwaren war im ersten Halbjahr 1911 um 4928 dz höher als in der gleichen Zeit des Vorjahres. Der Wert der ausgeführten Erzeugnisse der deutschen Asbestindustrie stieg von 1.78 Millionen auf 1.11 Millionen Mark. Die Ausfuhr von Asbestwaren ist seit 1907 in ständiger Zunahme begriffen. Die diesjährige Steigerung, wenn bedeutend kräftiger als die vorjährige, bleibt aber hinter der Zunahme der Jahre 1908 und 1909 zurück. Seit 1907 ist die Ausfuhr um 21 607 dz gestiegen. Auf die einzelnen Erzeugnisse der Asbestindustrie verteilte sich die Ausfuhr in Doppelzentnern, wie folgt:

	1909	1910	1911
Papier, Pappe usw. aus Asbest	24,899	27,605	30,254
Garne, Stricke, Seile usw.	740	1,201	1 299
Asbestgewebe und -platten	596	1 466	2,241
Asbestkautschukgewebe, Handschuhe, Schläuche, Mützen usw.	982	1,247	2,653

Denn bedeutend ist die Zunahme der Ausfuhr von Asbestgeweben und Asbestkautschukgeweben. Garne, Seile usw. aus Asbest wurden 559 dz mehr exportiert als im ersten Semester 1909. Die Ausfuhr von Papier, Pappe usw. aus Asbest ist seit 1909 um 5355 dz gestiegen.

Umwandlung belgischer Wertzölle in spezifische Zölle. Durch eine unterm 8. Mai 1911 erlassene Königliche Verordnung sind die Einfuhrzölle für nachstehend bezeichnete Waren mit Wirkung vom 1. März 1912 ab, wie folgt festgesetzt worden:

Tarif-Nr.	Gegenstände	Einheitszölle Maßstab	Einheitszölle Zollsatz Frank.
Aus 64	Wachstuch aller Art		
	Linoleum		
	zum Fußbodenbelag		
	einfarbig	100 kg	16
	mit gedruckten Mustern	"	12
	mit eingelegten Mustern	"	16
	zur Verwendung als Tapeten 1)	"	16
	Pegamoid und gleichartige Erzeugnisse 2)	"	25
	Wachstuch		
	Packtuch 3)	"	16
	zum Fußbodenbelag 4)		
	einfarbig	"	16
	mit gedruckten Mustern	"	12
	zur Verwendung als Tapeten	"	90
	nicht besonders genannt	"	55

Zur Zeit beträgt der Zollsatz für Wachstuch und Linoleum 15 Prozent des Wertes.

(Moniteur Belge nach Gummiztg. XXV. 1480 [1911]).

---

1) Unter diesem Begriff fällt nur erhaben gepreßtes oder gemodeltes Linoleum, das insbesondere zum Schmuck von Zimmerwänden bestimmt ist. Linoleum mit glatter Fläche ohne erhabene Verzierungen wird ohne Rücksicht auf die Art seiner Verwendung als „Linoleum zum Fußbodenbelag" angesehen. — Linkrusta mit Unterlage von Zeugstoffen wird wie „Linoleum zur Verwendung als Tapeten" behandelt; derartige einfach mit Unterlage aus Papier oder Pappe versehene Erzeugnisse gehören nicht in diese Klasse.

2) Einschließlich des Wachstuchs, das als Ledernachahmung dient, wie Ledertuch, Ledermoleskin etc.

3) Diese Klasse umfaßt nur das grobe Tuch mit rauher Oberfläche, dessen Fäden mit einem unter Verwendung von Leinöl hergestellten Überzuge versehen sind, sowie einfarbiges Wachstuch mit glatter Oberfläche, das höchstens vierzehn mit Zwischenräumen angeordnete Fäden im Geviert von 6 mm Seite enthält.

4) Einschließlich des starken Jutewachstuchs, das sowohl als Packtuch wie auch zur Verwendung als Tapeten dienen kann.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. R. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf R. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Septemb. 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (am 1. u. 15. d. M.) 20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M 16.–, Ausland M 18.–, einz. Hefte M 1.– Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitz. Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 18

[Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.]

Ueber künstlichen Kampfer.

Von Dr. Peter Lipp in Aachen.

Die Zeiten, wo der Kampfer ein wenig gebrauchter Artikel war, liegen noch gar nicht so weit hinter uns; seine Verwendung beschränkte sich ehedem fast ganz auf das therapeutische Gebiet, geringe Mengen dienten wohl auch zu Räucherzwecken und zum Vertreiben der Motten. Erst als durch die Gebrüder Hyatt im Jahre 1869 das sogenannte „Zelluloid“ hergestellt war und dank seiner vorzüglichen Eigenschaften und vielseitigen Verwendbarkeit fabrikmäßig und in immer größerem Maßstabe erzeugt wurde, kam auch der Kampfer als integrierender Bestandteil desselben zu Ehren. Die Nachfrage wuchs und welche Mengen speziell von der Zelluloidindustrie konsumiert wurden, mag folgende Statistik illustrieren:

Kampferverbrauch durch die Zelluloidindustrie in kg

Jahr		Jahr	
1880	85000	1903	475000
1900	375000	1904	502000
1901	400000	1905	650000
1902	500000	1906	750000

Dabei sind die übrigen Industrien, die sich am Kampferkonsum beteiligen und deren Bedarf ebenfalls immer größer wird, noch gar nicht berücksichtigt. Jährlich dürften jetzt etwa 4—5 Millionen kg Kampfer verbraucht werden, von denen ca. 70% auf die Zelluloidindustrie entfallen, 2% auf die Fabrikation rauchschwachen Pulvers und 13% auf therapeutische Zwecke.

Im Jahre 1899 führte nun Japan für die Insel Formosa, auf der bekanntlich am meisten natürlicher Kampfer gewonnen wird, ein Staatsmonopol auf Kampfer ein; 1903 wurde das Monopol auch auf Alt-Japan ausgedehnt. Durch diese Einrichtungen war zwar die Kampferproduktion in geregelte Bahnen geleitet, aber die Japaner beherrschten die Kampferpreise nun willkürlich, zumal da auch die Produktion in China — die einzige, die außerdem noch in Betracht kommt — in die Hände einer japanischen Handelsgesellschaft gelangt war. Seit 1902 ging die Produktion stetig, wenn auch langsam, zurück. Da nun aber die Nachfrage stetig stieg, ist das Anwachsen der Kampferpreise von 1902 ab, wie die folgende Tabelle zeigt, leicht begreiflich.

Durchschnittspreise für 100 kg [1])

Jahr	Mk.	Jahr	Mk.
1880	280	1904	585
1902	436	1905	684
1903	430	1906	1032

Die unzureichende Produktion sowie die ungeheuer hohe Preissteigerung gaben Veranlassung dazu, daß sich die Technik in den letzten Jahren eingehend und mit Erfolg mit der künstlichen Darstellung des Kampfers aus einem billigeren Naturprodukt, das keinen so starken Preisschwankungen ausgesetzt ist, befaßte. Bevor ich jedoch zur Besprechung der technischen Verfahren und Patente übergehe, möchte ich einige zum Verständnis wichtige Tatsachen aus der Kampferchemie anführen.

Der gewöhnliche Japan- oder Laurineenkampfer, den man durch Behandeln des Holzes von Cinnamomum Camphora mit Wasserdampf gewinnt, ist bekanntlich ein bizyklisches, gesättigtes Keton von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Wie viele andere dem tierischen oder pflanzlichen Organismus entstammende Produkte besitzt er die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken und zwar nach rechts [2]). Wie intensiv man sich mit der Konstitution dieses interessanten Körpers beschäftigt hat, mag die Tatsache beweisen, daß bis jetzt schon über 30 Formeln aufgestellt worden sind, die uns ein Bild von der Anordnung der Atome im Kampfermolekül geben sollen. Von besonderer Wichtigkeit für die Erkenntnis seiner Konstitution war vor allem der nahe Zusammenhang zwischen Kampfer und Cymol, sowie der von Kachler, Bredt und Königs studierte Abbau der Kampfersäure, eines wichtigen Oxydationsproduktes vom Kampfer. Neben anderen Säuren war dabei die dreibasische Kampferonsäure (I) erhalten worden, deren Konstitution dadurch aufgeklärt wurde, daß es Bredt [3]) gelang, sie durch langsame De

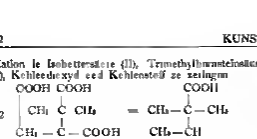
---

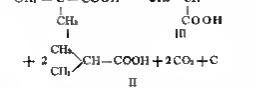
[1]) Mittelwerte nach verschiedenen Angaben.

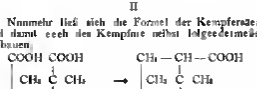
[2]) Auch die entsprechende Linksform, der Matrikariakampfer, findet sich in der Natur, wenn auch viel seltener (Kompositen).

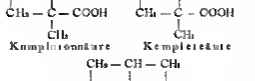
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3048 (1893). Weit einfacher und noch glatter verläuft die Spaltung von Kamphoglensäure und β-Oxykamphoglensäure (siehe II) in die für die Konstitutionserkenntnis wichtige Trimethylbernsteinsäure bei der vorsichtigen Kalischmelze. Bredt, Annalen d. Chemie 299, 30 (1898).

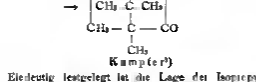
Digitized by Google

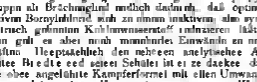


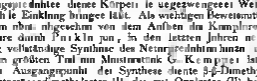


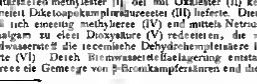


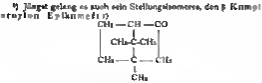


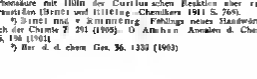












stillation in Isobuttersäure (II), Trimethylbernsteinsäure (III), Kohlendioxyd und Kohlenstoff zu zerlegen

Nunmehr ließ sich die Formel der Kampfersäure und damit auch des Kampfers selbst folgendermaßen aufbauen:

Kamphoronsäure
Kampfersäure

Kampfer[3])

Eindeutig festgelegt ist die Lage der Isopropylgruppe als Brückenglied endlich dadurch, daß optisch aktives Bornylchlorid sich zu einem inaktiven, also symmetrisch gebauten Kohlenwasserstoff reduzieren läßt[4]) Nun galt es aber noch mancherlei Einwände zu entkräften. Hauptsächlich den neueren analytischen Arbeiten **Bredts** und seiner Schüler ist es zu danken, daß die oben angeführte Kampferformel mit allen Umwandlungsprodukten dieses Körpers in ungezwungener Weise sich in Einklang bringen läßt. Als wichtigstes Beweismittel kam aber, abgesehen von dem Aufbau der Kamphoronsäure durch **Perkin** jun., in den letzten Jahren noch die vollständige Synthese des Naturproduktes hinzu, die zum größten Teil ein Meisterstück **G. Komppas** ist.[5]) Als Ausgangspunkt der Synthese diente β-β-Dimethylglutarsäuredimethylester (I), der mit Oxalester (II) kondensiert Diketoapokampfersäureester (III) lieferte. Dieser ließ sich einseitig methylieren (IV) und mittels Natriumamalgam zu einer Dioxysäure (V) reduzieren, die mit Jodwasserstoff die racemische Dehydrokampfersäure lieferte (VI). Durch Bromwasserstoffanlagerung entstand daraus ein Gemenge von β-Bromkampfersäuren und diese endlich konnten durch Reduktion mit Zinkstaub in „Mesokampfersäuren" (VII) ein Gemisch von inaktiver cis- und cis-trans-Kampfersäuren übergeführt werden:

Nach **Beckmann** und **Sninn**[6]) ist es außerdem möglich, die racem. Kampfersäure in ihre optischen Komponenten zu zerlegen. Aus d-Kampfersäure (VII) aber war schon früher über die Homokampfersäure (VIII) eine Partialsynthese des d-Kampfers gelungen[7])

Daß eine so komplizierte Synthese natürlich nur wissenschaftliches Interesse besitzt, braucht nicht eigens erwähnt zu werden.

Seiner Ketonnatur entsprechend läßt sich der d-Kampfer zu einem sekundären Alkohol, dem d-Borneol, reduzieren,

der auch in der Natur vorkommt (Dryobalanops aromatica). Merkwürdigerweise entsteht aber daneben immer noch ein zweiter Alkohol, das Isoborneol. Er unterscheidet sich auch in seinen chemischen Eigenschaften wesentlich vom Borneol, so daß man ihn lange Zeit den tertiären Alkoholen zuzählte, einer Klasse von Verbin-

---

[3]) Jüngst gelang es auch sein Stellungsisomeres, den β-Kampfer (**Bornylon, Epikampfer**)

aus α-Oxyisokampfancarbonsäure in unreiner Form (**Lankshear** und **Perkin** jun., Proc. chem. soc. 27, 166 (1911)), aus Bornylencarbonsäure mit Hilfe der **Curtius**schen Reaktion aber rein darzustellen (**Bredt** und **Hilbing**, Chemiker-Ztg. 1911 S. 765).

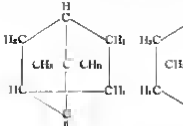
[4]) **Bredt** und v. **Rosenberg**, Fehlings neues Handwörterbuch der Chemie 7, 291 (1905). O. **Aschan**, Annalen d. Chemie 316, 196 (1901).

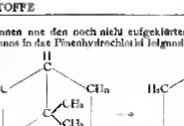
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4332 (1903).

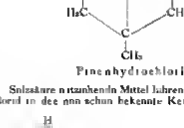
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 485 (1909).

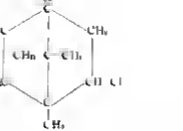
[7]) **Haller**, Dissert., Nancy 1879. **Bredt** und v. **Rosenberg**, Ann. d. Chemie 289, 5 (1896).

Digitized by Google









dungen, der er tatsächlich in seinem ganzen Verhalten sehr nahe steht. Heutzutage läßt man aber nach dem Vorgange Hallers[1]) die beiden Alkohole als sekundär und stereoisomer sein, hauptsächlich deshalb, weil beide bei der Oxydation unter Bedingungen, welche eine Umlagerung ausschließen, Kampfer liefern. d-Borneol und l-Isoborneol gehen dabei in d-Kampfer, l-Borneol und d-Isoborneol in l-Kampfer über. Auf die interessanten Ausführungen **Bredts** über die Molekularkonfiguration der beiden Alkohole kann ich hier nur kurz verweisen[2]). Wegen ihrer großen Bedeutung für die Technologie des Kampfers muß ich jedoch noch zwei Verbindungen erwähnen, nämlich das **Kamphen** und das **Pinenhydrochlorid**.

Das erstere ist ein auch in der Natur vorkommendes (Baldrianöl), bizyklisches Terpen $C_{10}H_{16}$, dem mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zukommt (G. **Wagner**):

Kamphen

Isoborneol

Das Kampfen gehört also nicht mehr den Verbindungen vom Kampfertypus an. Nach verschiedenen Methoden läßt es sich ziemlich leicht hydratisieren; dabei entsteht aber nicht, wie man erwarten sollte, der entsprechende tertiäre Alkohol, sondern das sekundäre Isoborneol. Die Wasseranlagerung ist also mit einem Systemwechsel im Kohlenstoffskelett verknüpft, was sich schon darin dokumentiert, daß das aus aktivem Kampfen entstehende Isoborneol immer inaktiv ist. Andererseits liefert aber auch aktives Isoborneol nach Versuchen des Verfassers beim Abspalten von Wasser inaktives Kamphen. Dadurch wird es wahrscheinlich, daß beim Hin- und Rückweg vom Kampfen zum Kampfertypus eine symmetrische Verbindung, nämlich ein Trizyklen, als Zwischenstufe passiert wird (**Bredt**). Die Darlegung dieser Uebergänge schien mir deshalb geboten, weil sie uns eine Erklärung dafür gibt, warum der künstlich dargestellte Kampfer in der Regel inaktiv ist, obwohl das Ausgangsmaterial das optisch aktive Pinen des Terpentinöles bildet.

In nahem *Zusammenhange* mit dem Borneol steht ferner das **Pinenhydrochlorid** oder der „**künstliche Kampfer**", wie die Verbindung wegen ihrer rein äußerlichen Aehnlichkeit mit dem Japankampfer früher genannt wurde, eine Bezeichnungsweise, die heute natürlich keine Berechtigung mehr hat. Dieses Chlorid entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in gekühltes Pinen. Auch hierbei treten Verschiebungen im Kohlenstoffkomplex ein; denn das Endprodukt ist kein Pinenabkömmling mehr, sondern das Chlorid des Borneols, eine Erkenntnis, die wir speziell den Arbeiten von **Wagner** und **Brykner** und von Henry zu danken haben. Wir können uns den noch nicht aufgeklärten Uebergang des Pinens in das Pinenhydrochlorid folgendermaßen denken:

Pinen
hypothet. Zwischenprodukt

Pinenhydrochlorid

Salzsäure entziehende Mittel führen das Pinenhydrochlorid in das uns schon bekannte Kampfen über:

Der Vorgang ist also wieder mit einem Systemwechsel verknüpft, ganz ähnlich wie bei der Wasserabspaltung aus Isoborneol. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Reaktionen besteht aber darin, daß diesmal die optische Aktivität beim Kampfen erhalten bleibt.

Diese theoretischen Erörterungen mögen genügen, um die technische Darstellung künstlichen Kampfers verständlich zu machen.

(Schluß folgt.)

---

[1]) Ann. chim. phys. [1] 1, 21 (1881).

[2]) J. **Bredt**, Studie über die räumliche Konfiguration des Kampfers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Wallachfestschrift, Leipzig 1909.

Digitized by Google

Ueber die Wirkung von Kalk, Magnesia und Zinkoxyd im Linoleumstoff.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Bremen.

Während im allgemeinen die beim Trockenprozesse des Linoleums und teilweise die beim Mischen des Linoleumstoffes sich abspielenden chemischen Vorgänge wenig durchsichtig sind und zu ihrer vollständigen Entzifferung einer ganzen Reihe sorgfältiger Experimentaluntersuchungen bedürfen, ist es bezüglich der Einwirkung von Kalk, Magnesia und Zinkoxyd auf die Linoleummasse doch gelungen, einige Klarheit zu gewinnen. Wenn dieser Aufschluß sich auch in einem recht einfachen Gewande darstellt, wird der Linoleumfachmann mehr Nutzen daraus ziehen können, denn manch rätselhafte Erscheinungen, die ihm in der Praxis entgegentreten, dürften damit ihre natürliche Erklärung finden. Sehr häufig wird der Linoleummischung Kalk, und zwar meistens in Form von gebranntem Kalk (Kalziumoxyd), seltener in Form von trockenem gelöschtem (Kalziumhydroxyd) zugesetzt, indem man dabei von der Ansicht ausgeht, auf diese Weise das Trocknen des Linoleums beschleunigen zu können. Die Tatsachen scheinen solcher Meinung recht zu geben, denn wirklich erhält man vermittelst dieser Maßnahme eine härtere und griffigere Ware. Die Wirkung kommt aber in dem Sinne zustande, daß der Kalk sich an die im Linoleumzement vorhandenen Harzsäuren vom Kolophonium und Kaurikopal begibt und so Hartharze bildet. Eine weitere sehr geringe Kalkmenge wird von der sich im Trockenhause bildenden Ameisensäure usw. beschlagnahmt und neutralisiert. Es fragt sich nun, wieviel Kalk hat man für eine Mischung zu nehmen und ist es besser, gelöschten oder ungelöschten zu wählen? Nehmen wir an, es läge eine Mischung von 20 kg Korkmehl, 37 kg Linoleumzement und 10 kg Ocker vor, so hängt die maximale Menge des anzuwendenden Kalkes nur von der Quantität des Linoleumzementes und weiter von dessen Zusammensetzung ab, die daher also ganz besonders zu berücksichtigen ist. Wäre der Zement durch Verschmelzen von 750 kg oxydiertem Leinöl mit 145 kg Kolophonium und 70 kg Kaurikopal gewonnen worden, so wären in der Gesamtmenge von 965 kg Zement 215 kg Harze enthalten und in den 37 kg Zement, die für obige Mischung benötigt werden, etwa 8¹/₄ kg Harzbestandteile, welche mit höchstens 10% trockenem gelöschten Kalk[1], im vorliegenden Falle also mit 825 g gehärtet werden können. Da der Kalk meistens wasserhaltig ist, muß man den Prozentsatz der ihm anhaftenden Feuchtigkeit bestimmen und dementsprechend mehr nehmen. Die Verwendung von Kalziumoxyd an Stelle des Hydroxydes, welches man im Handel als Marmorkalkhydrat zu kaufen bekommt, ist deshalb weniger ratsam, weil der gebrannte Kalk das oxydierte Leinöl angreift, infolgedessen sich dann auf der Oberfläche der Ware recht unliebsame weiße Punkte oder Ausblühungen zeigen. Unzweifelhaft besteht aber die beste Art der Beigabe des Kalkes darin, daß man ihn schon beim Kochen des Zementes zufügt, weil man dann die sicherste Gewähr hat, daß er mit den Materialien aufs innigste zusammengekommen ist, an die er gekettet werden soll. Ob nun die maximal mögliche Menge an Kalk für bestimmte gewünschte Zwecke (z. B. bei Marmorwaren) genommen werden muß oder weniger, wird von dem Verhältnis der oxydierten Oele zu den Harzstoffen bedingt. Bei einem Zuviel an Kalk könnte eine stark brüchige Ware das Resultat sein, wenn der Prozentsatz an Harzen schon an und für sich ziemlich hoch wäre. Von recht bedeutendem Einfluß ist ferner der Oxydationsgrad des Linoxyns, denn ein stark durchoxydiertes Produkt wird ganz andere Ergebnisse liefern als ein noch viel unangegriffenes Leinöl enthaltendes weiches Waltonöl. Diesem Punkte wird in den Linoleumfabriken leider recht wenig Beachtung geschenkt, trotzdem es doch wirklich nicht gleichgültig ist, ob das Linoxyn[2] 8 oder 27% nicht oxydiertes Leinöl enthält, wobei die angeführten Zahlen nicht etwa die Grenzen darstellen, zwischen denen der Gehalt an freiem Oel schwankt, sondern nur die Extreme von zehn Analysen sind. Regelmäßige Untersuchungen dürften wohl größere Differenzen zutage fördern und damit die Wege zu einer sorgfältigeren Ueberwachung des Oxydationsprozesses durch einen Chemiker ebnen. Die Methode der Untersuchung basiert auf der Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther nach Fahrion und ist im Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, V. Auflage 1908, S. 188 beschrieben.

In ähnlicher Weise wie der Kalk wirkt die Magnesia, nur mit dem Unterschiede, daß ihre härtenden Eigenschaften ganz bedeutend größer sind. Wer sich mit der Herstellung von Hartharzen beschäftigt hat, den dürfte diese Tatsache nicht besonders überraschen, da ihm bekannt sein wird, wie fast steinharte Produkte beim Verschmelzen von Kolophonium mit Magnesiumoxyd gewonnen werden können. Aus diesem Grunde kann in der Linoleumfabrikation ganz im Gegensatz zur Gummibereitung Magnesia nicht als Füllmaterial genommen werden.

Das Zinkoxyd entfaltet ziemlich dieselben Wirkungen wie die Magnesia. Altbekannt ist ja das Stocken, Dickwerden der Oelfarbe, wenn man Zinkweiß mit einem Firnis anreibt, der Harz oder Harzöl enthält. Will man Zinkweiß beim Herstellen von Linoleum als Farbe benutzen, so wird die Masse schon beim Mischen so hart, daß die Maschinen Schaden erleiden. Große Vorsicht ist also am Platze, daß nicht Zinkoxyd in irgendwelcher Form in die Ware gelangt, da selbst geringe Mengen von recht nachteiligem Einfluß sein können. Man wird daher das Lithopon, in welchem sich mitunter Zinkoxyd findet, besonders sorgfältig zu prüfen haben[3]. Namentlich das Inlaidlinoleum ist hierbei empfindlich, da bei ihm zwecks Erzielung heller Farben das elastische Korkmehl durch das hartmachende Holzmehl ersetzt wird. Durch Zusammenwirken beider Faktoren könnten leicht unerwünschte Ergebnisse in Erscheinung treten. Wenn z. B. bei einer Mischung für hellen Weiß aus 20 kg Holzmehl, 21 kg Zement und 10 kg Lithopon das letztere 1% Zinkoxyd enthalten würde, kämen davon 100 g auf die Mischung, eine Menge, welche hinreichend ist, den geschilderten nachteiligen Effekt hervorzurufen. Die Gefahr eines Bruches für harte Ware ist namentlich in der kälteren Jahreszeit sehr groß, während sie im Sommer bedeutend gemildert beziehungsweise überhaupt nicht vorhanden ist.

---

[1] Für den Kaurikopal haben wir folgende Säurezahlen (indirekt bestimmt) ergeben: bei guten klaren Stücken 58, 61, [illegible], 79, 85, 88 und 96, bei schlechten schmutzigen Sorten, wie sie zur Linoleumfabrikation meistens benutzt werden, 113, 116, 119, 124, 138 und höher.

[2] Lewkowitsch fand bei Untersuchung eines Waltonöls für die Verseifungszahl 207, für die Jodzahl 57 und an oxydierten Säuren 63,61%, s. Hefter, Technologie der Fette und Oele 1912, Bd. III, S. 381.

[3] Bariumsuperoxyd wurde gelegentlich im Lithopon gefunden, ein Zusatz, der ihm zur Erzielung größerer Lichtechtheit gegeben worden war. Das hieraus entstehende Bariumoxyd bewirkt im Linoleumstoff gleichfalls große Härte.

Digitized by Google

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren.

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz.

(Fortsetzung.)

II. Die Verarbeitung der Lösung in Fäden, oder das Spinnen.

Die Herstellung der Fäden selbst geschieht ähnlich wie bei dem **Chardonnet**-Verfahren, und die Lösung tritt durch feine Öffnungen in eine die Zellulose ausscheidende **Fällflüssigkeit**, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Glyzerin oder auch Natronlaugen. — Unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen Fällflüssigkeiten sind im Großbetrieb besonders Schwefelsäure, Schwefelsäure und Glyzerin, sowie auch in der letzten Zeit Natronlaugen zur Verwendung gekommen. Durch Fig. 12 ist beispielsweise ein zur Ausführung des Verfahrens dienlicher Apparat dargestellt, so wie er von **Despeissis** vorgeschlagen wurde. Aus einem Reservoir fließt die Lösung unter konstantem Druck durch das Rohr A den Spinnröhrchen B zu und tritt in die Fällflüssigkeit (z. B. Schwefelsäure) des Behälters C. Aus der Erstarrungsflüssigkeit wird der Faden dem Glaszylinder D zugeführt, der sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in einem verdünnten Säurebad E dreht. Der auf der Walze D aufgewickelte Zellulosefaden wird nun zur Abscheidung der verschiedenen Chemikalien auf der Walze selbst längere Zeit ausgewaschen, mit entsprechend verdünnter Essigsäure behandelt und zuletzt getrocknet.

Fig. 12.

Eine **Spinnmaschine**, wie sie nach der Idee von **Despeissis** später von verschiedenen Fabriken für den Großbetrieb gebaut wurde, zeigt die Fig. 13, während die Fig. 14 dieselbe Maschine im Schnitt darstellt. Ferner geben die Zeichnungen 15 und 16 Zusammenstellungen einer größeren Spinnereieinrichtung. — Diese Maschinen werden neben oder über den Souterrainräumlichkeiten, in denen sich die Montejus-Kessel befinden, in eingeschossigen Bauten aufgestellt. Für den Antrieb der Maschinen wird die elektrische Kraft dort, wo eine Zentrale vorhanden ist, die gegebene sein. Das Zuführungsrohr L der Lösung aus den Montejus ist durch je ein Abzweigröhrchen K und den Glashahn I mit dem Düsenträger F verbunden, und tauchen diese Düsen in einen langen, schmalen Trog d, in dem sich die Fällflüssigkeit befindet. Die Fäden eines jeden Düsenträgers werden zusammengenommen über den feststehenden Fadenführer n geführt und gelangen von da über den auf der Rolle x hin und her gehenden Fadenführer a auf die Glaswalze F. Diese Glasspule dreht sich in einem mit verdünntem Säurebad gefüllten Trog E. Da die Fäden aus dem unteren Trog d Fällflüssigkeit mit sich ziehen, füllt sich E ziemlich rasch an und ist zweckmäßig mit einem Ueberlaufrohr zu versehen, welch letzteres mit dem Säureablaufrohr r in Verbindung steht. In die Behälter P (Fig. 15 und 16) wird die in schwach gewordene Säure beim Verstärken abgelassen und nachher dem Bad im Spinntrog E beigemischt. Die Glaswalzen haben ca. 400 bis 500 mm Umfang und machen 60—80 Umdrehungen in der Minute. Falls z. B. Seide vom Titer [illegible] gesponnen wird, werden die vollen Glasspulen ohne Unterbrechung des Betriebs alle 1½ Stunden ausgewechselt.

Kommt **Schwefelsäure als Fällflüssigkeit** zur Verwendung, so erzielt man die besten Resultate mit einer 45—50%igen Säure, hingegen wird im Spinntrog E nur 10—15%ige Säure angewandt. Bei Anwendung von **verdünnter Schwefelsäure** (z. B. 20%) als erstes Fällbad wird nur eine unvollkommene Ausscheidung der Zellulose erzielt, der Faden reißt beim Spinnen und besonders beim Umspulen häufig, ist klebrig und besitzt nach dem Trocknen nicht die nötige Festigkeit und Weichheit einer Textilfaser. Auch zu starke Säure von z. B. über 65% gibt kein technisch wertvolles Resultat, diese Säure wirkt zu stark chemisch auf die abgeschiedene Zellulose ein und bedingt einen raschen Zerfall des Fadens. — **R. Linkmeyer** will jedoch einen guten Faden in 10—20%iger Schwefelsäure herstellen können, wenn er zuvor die zu verspinnende Zelluloselösung durch Behandeln im Vakuum von nicht gebundenem Ammoniak befreit.

Das Schwefelsäureverfahren eignet sich sehr gut für feine Kunstseidefäden; wendet man hingegen das Verfahren auf Fäden von größerer Dicke an, indem man die Zelluloselösung durch größere Kapillare hindurch in solche Fällflüssigkeit hineinpreßt, so geht die Fadenbildung zwar gut vonstatten, die bleibenden Fäden sind aber matt, gar nicht elastisch und technisch wertlos. So sind in den letzten Jahren die meisten Kunstseidefabriken, die nach dem Kupfer-Ammoniakverfahren arbeiten, auf ein Ausfällen der Fäden in **Natronlaugen** übergegangen, so wie es [illegible] schon im Jahre 1870 erwähnt hatte. Die mit Lauge hergestellten Fäden, ob feine Kunstseidefäden oder dicke Roßhaarfäden, sind nach der Entkupferung glasartig durchsichtig, von großer Festigkeit und Elastizität. Ueber die Konzentration der Laugen sind die Meinungen verschieden, während z. B. Dr. J. [illegible] hoch konzentrierte Kalilauge empfiehlt, wird von den **Höchster Farbwerken** 40%ige Natronlauge vorgeschlagen und Dr. **Thiele** u. a. spinnt in langsam fallendem Natronbad, indem er die aus weiten Spinnöffnungen

Fig. 13.

Fig. 14.

gitized by Google

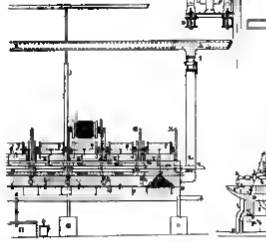


Fig. 15.

Fig. 16.

nnnl etnnden dickeren Fäden gleichzeitig so sehr feinen Fäden auszieht. Es ist jedoch fraglich, ob dieses Ausstrecken der schon teilweise ausgefällten Fädchen — so wie es auch Dr. Lehner längst schon vorgeschlagen hatte — auf die fertige Ware von gutem Einfluß ist; jedenfalls wird so das Spinnverfahren wesentlich vereinfacht, indem die sehr feinen kapillaren Mundstücke hierdurch wegfallen. Zum Ausziehen des Fadens im Fällbad kann einfach die Abzugsgeschwindigkeit der Glasspule erhöht werden, oder es wird nach den Patenten von Dr. Thiele der Fällflüssigkeit eine starke Strömung in der Richtung des Fadenaustrittes erteilt, so daß sie den gebildeten Faden mit sich reißt. Nach einem anderen Verfahren von Thiele wird auch als Streckkraft das Eigengewicht des Fadens benutzt. —

Während nun im Schwefelsäureverfahren beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks aus dem Zellulosemolekül eine Volumenvergrößerung beim Aufnehmen von Wasser eintritt, entsteht beim Spinnen in Lauge ein plastischer Faden von Natronzellulose, bei dessen Zersetzung mit verdünnter Säure während des Auswaschens nur wenig Wasser aufgenommen wird. — Theodor Eck in Lodz hat gefunden, daß es möglich ist, dem Zellulosehydrat gleich bei der Koagulation das Hydratwasser zu entziehen, wenn man als Fällbad Natron- oder Kalilauge in gewisser Stärke anwendet und dieser Lauge Methylalkohol als wasserentziehendes Mittel zusetzt und zwar in einer Mischung von 10 Teilen Natronlauge von 30 bis 40° Bé und 1½ bis 2 Teilen Methylalkohol 99prozentig. Als wasserentziehendes Mittel eignet sich weiter auch Formaldehyd in Mischung mit Natronlauge bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. Auch mit Kochsalz gesättigte, warme Natronlaugen, sowie alkoholische Zinkchloridlösungen sind als Fällflüssigkeiten in Anwendung gekommen.

Die durch Fig. 13 bis 16 dargestellten Spinnmaschinen eignen sich besonders da, wo Säure als Fällflüssigkeit angewandt, und müssen für das Natronverfahren etwas umgebaut werden; so werden die Bleitröge, in denen der Faden gefällt wurde, durch Eisenblech-, Steingut- oder Glaströge ersetzt. Dann werden auch die Spulenträger A oben auf der Maschine nach Fig. 17 so angeordnet, daß drei Walzen hintereinander eingelegt werden können. Auf der ersten Spule B wird der Faden aufgewickelt und gelangt diese Spule beim Abzug an Stelle C, während C nach D geht. Die ersten zwei Spulen drehen sich — durch die Scheiben EE' und FF' mitgenommen — im Natronbad a, wo der Faden genügend Zeit hat, um gut ausgefällt zu werden. — Nach diesem Ausfällen wird die Spule in die Stellung D in einen besonderen Abteilung b des Troges A gebracht, wo der Faden entkupfert wird. Hierzu wird verdünnte Säure durch das Rohr G und den Berieseler H eingeführt, läuft durch die Fadenschicht der Walze D hindurch und in J ab.

Im Spinnsaal muß für eine recht gute Ventilation gesorgt werden, um eine Belästigung der Arbeiter durch Ammoniakdämpfe möglichst zu verhüten und auch um ein größeres Quantum Ammoniak wiedergewinnen zu können. — Die Standplätze der Arbeiter sind durch Holzverschläge geschützt. Alle Natron- und Schwefelsäurebehälter befinden sich in einem besonderen Raum und es werden diese Flüssigkeiten in entsprechenden Quantitäten den Fadenziehmaschinen durch geeignete Rohrleitungen zugeleitet. Ebenso gelangen alle Abwässer in auswärts gelegene Gruben oder Behälter. — Beim Säurespinnverfahren wird die gebrauchte kupfer- und ammoniakhaltige Säure in diese Gruben abgelassen und gelangt von da mittels Säurepumpen, Injektoren oder Membranpumpen in ausgebleite Holzbottiche von 12—15 cbm Inhalt. In diesen Bottichen wird die Spinnflüssigkeit von sämtlichem Kupfer befreit; dies geschieht durch Einlegen von rostfreiem altem Eisen in die Bottiche. Das Kupfer setzt sich in Pulverform als Zementkupfer am Boden der Behälter ab und muß von Zeit zu Zeit entfernt und getrocknet werden. Aus der nun kupferfreien, jedoch ammoniakhaltigen Schwefelsäure wird durch Ausdämpfen das Ammoniak in Form von schwefelsaurem Ammoniak wiedergewonnen.

Beim Natron-Spinnverfahren wurde zur Wiedergewinnung des Kupfers von Linkmeyer folgendes Verfahren vorgeschlagen. Durch das Ausfällen kupferoxydammoniakalischer Zelluloselösungen mittels alkalischer Agenzien geht ein Teil des Kupfers in die alkalische Flüssigkeit über, die sich dadurch blau färbt. Dieses Kupfer wird nun in der Weise zum Teil wiedergewon-

S
H
B
C
D
E
F
E
F
A
A
b
a
J

nen, daß Zellulose (Baumwolle) in die Lauge eingelegt wird. Diese Zellulose nimmt das Kupfer teilweise auf und löst sich nach dem Waschen leicht in Ammoniak, dem die noch fehlenden Kupfermengen in Form von ammoniakalischem Kupferoxyd zugesetzt worden sind. Das Verfahren Linkmeyer will so einen Kreislauf des Kupfers ermöglichen, von dem nur die Mengen, die in den Fäden verbleiben, ersetzt werden müssen.

Das Kupfer der gebrauchten Fällflüssigkeiten kann auch durch Elektrolyse und das Ammoniak durch Ausdämpfen wiedergewonnen werden, was schon Despeissis im Jahre 1890 angegeben hatte. — Neuerdings haben sich die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld folgendes Wiedergewinnungsverfahren geschützt. Das Ammoniak wird durch einen Dampfstrom ausgetrieben, der der in einer geeigneten Apparatur herabrieselnden Flüssigkeit entgegengeführt wird; so reduziert sich das darin enthaltende Kupfer zu braunem Kupferoxydul, zum Teil sogar zu Kupfer. Dieses kann indessen durch Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit nur unvollkommen getrennt werden. Das Kupfer soll jedoch nach den Angaben der Glanzstoff-Fabriken mit Leichtigkeit aus den relativ großen Wassermengen gewonnen werden können, wenn in die den Destillationsapparaten entgegenströmenden heißen Flüssigkeiten kleine Mengen gewisser vorher in Wasser angerührter Kolloide eingerührt werden. Hierdurch wird das Kupferoxydul bezw. Kupfer zusammengeballt. Dazu eignet sich besonders Stärke, und geschieht die Ausführung des Verfahrens folgendermaßen: In die heiße, schwach alkalische, der Ammoniakdestillationskolonne entströmende Brühe, welche das Kupferoxydul in feinster Suspension enthält, wird so viel mit kaltem Wasser zu einer Milch angerührte Stärke zufließen gelassen, daß auf etwa 10 cbm Brühe etwa 1 kg Stärke kommt. Die Mischung geschieht automatisch, indem ein Strahl in den andern fließt. Das Abtrennen des Schlammes wird durch mehrere Gruben in Kaskadenordnung durchgeführt. —

Im Nachstehenden werden noch einige Spinnvorrichtungen beschrieben. — Als Ausflußöffnungen zum Spinnen feiner Kunstseidefäden sind zuerst kapillare Mundstücke aus Glas (nach Fig. 18) in Anwendung gekommen. Ein bis zur entsprechenden Feinheit ausgezogenes Glasröhrchen (Fig. 19) wird im Punkt M in zwei geteilt und je ein Teil an ein die Lösung zuführendes gebogenes Glasrohr KK angesetzt. In l ist das Kapillarrohr mit einem Wulst versehen und wird durch einen Kautschukmuff mit dem Düsenträger verbunden. Durch diese Anordnung ist ein Auswechseln des eventl. verstopften Mundstückes ohne Unterbrechung der nebenlaufenden Fäden möglich. Auch zum Spinnen von künstlichem Pferdehaar werden solche Röhrchen von etwas größerer Öffnung angewandt. Mit schlitzförmigen Öffnungen werden auf gleiche Weise bandförmige Fäden hergestellt. Die genannten Kapillaren werden auch hergestellt, indem feine Metalldrähte von entsprechendem Querschnitt in Glas eingeschmolzen und nachher das Metall durch Säure herausgelöst wird. Haben sich die kapillaren Mundstücke durch eine Unreinigkeit der Lösung, durch Eindringen der Fällflüssigkeit oder durch Austrocknen der Lösung beim Stillegen der Spinnmaschine verstopft, so werden sie zum Reinigen vom Düsenträger abgenommen und durch andere ersetzt.

Fig. 18. Fig. 19.

Mehrere vom bisher Geschilderten abweichende Spinnvorrichtungen sind nach und nach zur Verwendung gekommen und zum Teil wieder aufgegeben worden. Interessant ist besonders die Vorrichtung von Granqvist in Stockholm; dieselbe arbeitet in der Weise, daß die Fäden über eine zylindrische, sich drehende Rolle in schräger Richtung geleitet werden und so gleich auf der Spinnmaschine eine Drehung erhalten. Die Spinnstreckverfahren von Dr. Lehner und Dr. Thiele haben wir schon früher erwähnt. Mehrere Erfinder haben in verschiedenen Abänderungen das Spinntopfverfahren vorgeschlagen. Die französischen und englischen Viskosefabriken, sowie auch R. W. Strehlenert geben eine ganze Anzahl Vorrichtungen bekannt, die es ermöglichen sollen, die Fäden vor dem Aufrollen zu zwirnen, indem das mit mehreren Austrittsöffnungen versehene Preßmundstück eine rotierende Bewegung erhält. Eingehend auf diese und noch viele andere durch die Patentliste bekannt gewordenen Spinnvorrichtungen einzugehen, würde uns hier zu weit führen; man nehme die Patentbeschreibungen zur Hand oder vergleiche das Werk von Dr. Süvern „Die künstliche Seide"*).

---

*) Zweite Auflage im Verlag Julius Springer, Berlin.

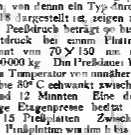
(Fortsetzung folgt.)

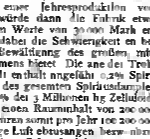
Ueber die Fabrikation von Zelluloid.

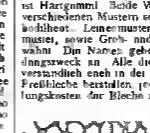
Von G. D.

(Schluß.)

Bei den Schneckenpressen dagegen ist eine Explosionsgefahr ausgeschlossen. Erstens ist der Preßdruck bei ihnen geringer, zweitens finden etwaige entwickelte Gase leichter einen Austritt. Der Preßdruck bei den Schneckenpressen hängt lediglich vom Reibungskoeffizienten zwischen Zelluloid und Metallwandung, sowie bis zu einer gewissen Grenze von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke ab. Da der Reibungskoeffizient mit der Temperatur und der Weichheit des Zelluloids wächst, heizt man die Pressen gut und walzt das Zelluloid weniger stark aus. Die Beziehungen zwischen Reibungskoeffizient bezw. Preßdruck und Umdrehungsgeschwindigkeit der Presse sind natürlich im Interesse des günstigsten Wirkungsgrades der Presse genau zu untersuchen. Die Schnecke hat vorteilhaft eine Steigung von 45° und nur einen entsprechend tiefen Gang; die skizzierte ältere Bauart hat mehrere Gänge. Mehrgängige und flachere Schnecken haben den Nachteil, daß erstens die Gesamtreibung in der Presse zu groß wird, ohne daß der spezifische Preßdruck und damit die Ausflußgeschwindigkeit der Röhre steigt. Zweitens findet erfahrungsgemäß — vielleicht infolge einer gewissen Kontaktwirkung mit der heißen Metallwandung — ein Umschlag







der Farbe statt, den man z. B. auch beim längeren Pressen von Zelluloidplatten zwischen heißen Metallplatten beobachtet. Beide Uebelstände verschwinden bei Verwendung einer eingängigen Schnecke von kürzerer Bauart. Die Schnecke und die Zylinderwandung sind stark zu vernickeln und müssen genau ineinander passen. Die Leistung einer Schneckenpresse beträgt ungefähr das Dreifache der Leistung einer hydraulischen Presse, die Zufuhr des Materials kann bei ihr konstant stattfinden. Unbedingt notwendig ist die Regulierbarkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit, die durch konische Riementrommeln erfolgen kann. Nur bei richtig gewählter Tourenzahl kann die Schneckenpresse günstig arbeiten; dieselbe hängt von den Rohrdimensionen sehr stark ab.

Die in den Schneide- und Preßsälen fabrizierten Platten, Stäbe und Röhren gelangen zunächst in die sogenannten Vortrockenräume, wo sie auf Latten gelagert oder in Trockenwagen eingehängt werden. Die Vortrocknung findet an der Luft statt; ihre Dauer hängt von der Stärke des Materials ab und beträgt 1 bis 5 Tage. Sie hat den Zweck, durch Verdunstung des Lösungsmittels dem Material eine gewisse Festigkeit zu geben und eine nachträgliche Porenbildung durch die höhere Temperatur der Trockenapparate zu verhindern.

Die Konstruktion der letzteren ist so getroffen, daß die durch einen starken Ventilator angesaugte Außenluft von einem Heizrohrensystem auf 40—45° C angewärmt wird und dann durch die in den Apparat gefahrenen, mit der Ware gefüllten Trockenwagen streicht.

Der Trockenprozeß ist recht langwierig und erfordert bei der Fabrikation die meiste Zeit.

Dünne, 0,1—0,3 mm starke Platten sind zwar bereits in 10 Stunden allein durch das Vortrocknen gebrauchsfähig, dagegen brauchen dickere Platten von 3 bis 20 mm aufwärts 20 bis 80 Tage und darüber.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen beträgt 8 bis 10% und stimmt ungefähr mit dem Volumenverlust überein. Man hat also den Verkaufsstärken als Schwindmaß ca. 10% zuzugeben. Platten und Stäbe werden nach besonderen Schwindmaßtabellen geschnitten.

Eine Wiedergewinnung des verdampften Spiritus aus der Luft der Trockenkammern erscheint noch rentabel, wenn man etwa 40% desselben zurückgewinnen kann. Bei einer Jahresproduktion von 3 000 000 kg Zelluloid würde dann die Fabrik etwa 150 000 Liter Spiritus im Werte von 30 000 Mark zurückerhalten. Doch ist dabei die Schwierigkeit zu berücksichtigen, die die Bewältigung des großen, mit anzusaugenden Luftvolumens bietet. Die aus der Trockenkammer tretende Luft enthält ungefähr 0,2% Spiritusdampf. Das Gewicht des gesamten Spiritusdampfes beträgt pro Jahr etwa 10% der 3 Millionen kg Zelluloid, also 300 000 kg, welche einen Rauminhalt von 200 000 Kubikmeter haben. Es wären somit pro Jahr 100 200 000 Kubikmeter spiritushaltige Luft abzusaugen bezw. abzukühlen. Das ergibt eine Sekundenluftmenge von $\frac{100\,200\,000}{300 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}$ cbm = 4 cbm. Die Kondensationsanlage würde daher ziemlich groß ausfallen müssen und nicht geringe Betriebskosten erfordern.

Aus den Trockenapparaten gelangen die Platten, Röhren und Stäbe in den Gerademacheraum, wo sie in heißem Wasser erweicht werden. Die Platten drückt man in leichten hydraulischen oder auch in Hebelpressen gerade, Stäbe und Röhre werden durch Rollen auf einer Planplatte gerade gerichtet. Nach einem letzten Sortieren auf Aussehen und Stärke wird dann die Ware geputzt und entweder sofort zum Versand oder in den Lagerraum gebracht.

Sollen die Platten eine polierte oder gemusterte Oberfläche erhalten, so werden sie nach dem Putzen entweder in einer Presse zwischen vernickelten Metallplatten gepreßt, oder das Muster wird ihnen durch geheizte Metallwalzen eingepreßt. Die Polierpressen, von denen ein Typ durch die schematische Skizze Nr. 18 dargestellt ist, zeigen recht große Dimensionen. Der Preßdruck beträgt 90 bis 100 kg pro qcm, der Gesamtdruck bei einem Plattenformat von 70 × 150 cm ca. 1 000 000 kg. Die Preßdauer bei einer Temperatur von annähernd 75 bis 80° C schwankt zwischen 5 und 12 Minuten. Eine derartige Etagenpresse besitzt 12 bis 15 Preßplatten. Zwischen je 2 Preßplatten werden 6 bis 10 Polierbleche und 3 bezw. 5 Zelluloidplatten gelegt, so daß mittels einer Pressung 36 bis 75 Platten poliert werden können.

Fig. 18

Da für eine Pressung etwa 1 Stunde Zeit verbraucht wird, können in einer zehnstündigen Arbeitszeit 350 bis 750 Platten poliert werden.

Ein eigentümlicher Umstand zeigt sich beim Polieren von Zelluloidplatten zwischen heißen Polierblechen. Dünne Platten erhalten eine kräftige elektrische Ladung, die sich beim Abziehen des Zelluloids vom Metall durch lebhaftes Knistern und fühlbare Entladungen bemerkbar macht. Es ist bekannt, daß Nitrozellulose in trockenem Zustande beim Zusammendrücken stark elektrisch wird; es muß also die elektrische Ladung der Zelluloidplatten darauf zurückzuführen sein. Zeigen die Platten jedoch die an früherer Stelle bereits erwähnte Säureausscheidung und Oberflächentrübung, so verschwindet die elektrische Ladung beinahe vollständig und ist nur schwach mit einem Elektroskop nachweisbar. Ob dabei die durch den Preßdruck hervorgerufene elektrische Ladung den Anstoß zur Säurebildung gibt und mit derselben verschwindet, ist noch nicht aufgeklärt.

Soll die Oberfläche der Zelluloidplatten eine besondere Musterung erhalten, so läßt man sie durch Walzen gehen, auf welchen die gewünschte Oberfläche eingraviert oder eingeätzt ist. Die Druckwalze gibt das Dessin und besteht aus Metall, das Material der zweiten Walze ist Hartgummi. Beide Walzen sind heizbar. Von den verschiedenen Mustern seien hier Schlangenhaut, Krokodilhaut, Leinenmuster, Holzmaserung, Eisblumenmuster, sowie Grob- und Feinkornledermusterung erwähnt. Die Namen geben dabei bereits den Verwendungszweck an. Alle diese Muster kann man selbstverständlich auch in der Presse mittels entsprechender Preßbleche herstellen, jedoch stellen sich die Anschaffungskosten der Bleche zu hoch, das Andrücken der

Fig. 19

Zelluloid-Musterung. Fig. 20.

Digitized by Google

Meter mit der Walze geht außerdem schneller vonstatten. Polierte und mit einer Oberflächenmusterung versehene Platten gelangen mit Seidenpapierzwischenlagen zum Versand. Röhren und Stäbe werden in Bündel geschnürt und in Leinwand vernäht. Unpolierte Platten kommen in Kisten zum Versand, welche für Exportzwecke mit Zink ausgeschlagen und dann verlötet werden.

Zum Schlusse seien noch die Feuerschutzvorrichtungen erwähnt, welche für jede Zelluloidfabrik zu verlangen sind. Bereits bei der Anlage der Fabrik muß auf die besondere Feuergefährlichkeit des Materials Rücksicht genommen werden; wo es sich vermeiden läßt, sieht man von der Erbauung eines einheitlichen Fabrikgebäudes von mehreren Stockwerken ab. Man führt die Fabrikationsräume als Einzelbauten auf und läßt zwischen ihnen 4 bis 5 Meter breite Gänge bestehen. Für eine genügende Anzahl von Hydranten innerhalb und außerhalb der Einzelgebäude ist dann Sorge zu tragen. Besonders gefährdete Fabrikationssäle, wie Preßsäle, sichert man noch durch Berieselungsbrausen, welche es sowohl gestatten, den ganzen Saal als auch die gerade brennende Einzelmaschine unter einen Wasserregen zu setzen. Feste Vorschrift ist, daß alle Arbeiter einen brennenden Raum sofort zu verlassen haben, da die Rauchvergiftungen durch brennendes Zelluloid äußerst schwere sind.

Wo sich das Prinzip der Einzelbauten nicht durchführen läßt, werden zum mindesten die Lagerräume durch starke und hohe, eventuell doppelte Brandmauern von den Fabrikationsräumen getrennt.

Ferner muß jeder Arbeitsraum mehrere Ausgänge haben, von denen der Notausgang wie üblich ins Freie führt. Die vorhandenen Alarmierungseinrichtungen sind dauernd zu kontrollieren; das Arbeiterpersonal ist durch blinden Alarm auf die bestehenden Rettungsvorrichtungen einzuüben. Sind Berufsfeuerwehren nicht in der Nähe, so kann man sie durch Bildung einer Fabriksfeuerwehr ersetzen, von welcher 1 bis 2 Mann ständig Wache haben. Eine Aufgabe des Betriebsleiters ist es, dafür zu sorgen, daß in den Fabrikationssälen nur soviel Material sich befindet, als gerade erforderlich ist; unnötige Materialanhäufungen außerhalb der Lagerräume sind unbedingt zu vermeiden und können brandpolizeiliche Reklamationen nach sich ziehen.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Halensee-Berlin. (Schluß.)

Aus Zement, Kork und Wasser erhält man nach dem Vorschlage A. Sniganin in New-York eine hitze-, dampf- und grubenbeständige Masse (amerikanisches Patent Nr. 882538).

Aus Kakaoschalen erzeugt Abraham M. de Sola in San Francisco durch Behandeln mit einem Bindemittel ein gutes Packmaterial (amerikanisches Patent Nr. 780603).

Pulverisierte Schalenabfälle, Magnesiumchloridlösung, Magnesia und Kalkabfälle von Papiermühlen mischt James Johnstone Fraser in Glasgow (britisches Patent Nr. 17559/1908) und gewinnt auf diese Weise ein zur Herstellung wasserdichter Ueberzüge geeignetes Material.

Gegen Wasser und Fett beständig sind sodann die Körper, die aus mit Wasserglas imprägnierter, z. T. karbonisierter Zellulose hergestellt werden (Isaiah L. Roberts in Lockport [New-York], amerikanisches Patent Nr. 970643).

Zur Herstellung von Pflastersteinen, Büchsen u. dgl. soll die von George W. Rowe und Guy A. Howard in Hampton (V. St. A.) aus kalziniertem Gips, geschrotetem Korn, Leim und Alaun hergestellte Masse dienen (amerikanisches Patent Nr. 937869).

Graphit, vegetabilische Faser und ein trocknendes Oel bilden die Bestandteile der von Philip Henry Holmes in Gardiner (Maine, V. St. A.) empfohlenen Masse für Lager u. dgl. (D. R. Patent Nr. 63323).

Die Rückstände von der Leichtpetroleumdestillation lassen sich mit faserigem Material, Graphit oder Hornblende und eventuell Kohle auf eine plastische Masse verarbeiten (John Menzies in London, britisches Patent Nr. 9434/1891).

Preßt man halbgare, vom Gerben noch feuchte Lederfalzspäne, so resultiert eine sehr harte, schneid-, bohr-, dreh- und polierbare Masse (Bernhard Schäller in Rheineck in Thür., D. R. Patent Nr. 81981).

Eine für wasserdichte Ueberzüge, Dichtungs- und Isolierzwecke geeignete Masse (Oxylin) erhält man nach dem Verfahren des D. R. Patentes Nr. 92686 (Oxylin-Werke Akt.-Ges. in Leipzig) in folgender Weise aus einem trocknenden Oel und einem Faserstoff. Man taucht einen gereinigten Faserstoff in das zweckmäßig vorher erwärmte Oel, zentrifugiert den größten Teil des aufgenommenen Oeles ab, oxydiert den an dem Faserstoff haften gebliebenen Oelrückstand mittels eines Luftstromes, wiederholt das geschilderte Verfahren mehrere Male und quetscht, sowie verarbeitet die so gewonnene oxydierte Oelmasse samt den Fasern. Um derartige Oelmassen faserfrei und vollkommen oxydiert zu erhalten, ging die genannte Firma später dazu vor, daß sie die oxydierte Oelmasse mit Hilfe von Lösungsmitteln in Lösung brachte, von den Fasern befreite und das Lösungsmittel verdunsten ließ (D. R. Patent Nr. 111291). Ferner verbesserte die Firma das an erster Stelle beschriebene Verfahren dahin, daß sie jedesmal beim wiederholten Abschleudern des überschüssigen Oeles der Zentrifuge eine größere Umdrehungsgeschwindigkeit als das vorhergehende Mal gab, um mit Rücksicht auf die inzwischen durch das vorher aufgebrachte Oel bewirkte Verdickung der Faser eine dünnere und somit leichter oxydierbare Oelschicht auf dieser zu erzielen.

Ein anderes Verfahren (Newall) besteht darin, Oel, Fasermaterialien und ein basisches Bleikarbonat zu mischen (amerikanisches Patent Nr. 520493).

Aus mehreren Stofflagen besteht die Schutzeinlage für Luftreifen nach dem D. R. Patent Nr. 125393 (Michael F. Walsh in Rochester [New-York]), und zwar sind die Stofflagen mit körnigem oder pulverförmigem vegetabilischem Elfenbein und Gummikitt bedeckt und mit der Laufdecke zusammen vulkanisiert.

Aus Marmorzement, Gips, Wasser, Melasse, Dextrin und Sägespänen gewinnen Albert Koll und Otto Hentschel in Dresden eine zur Herstellung von in Leimformen gegossener Zierstücke geeignete Masse (D. R. Patent Nr. 135035).

Isolierend ist die Masse, die Emil Rueff in New York dadurch erhält, daß er kalzinierten Magnesit mit Fasermaterial mischt, das Gemisch mit Kohlendioxyd behandelt und dann erhitzt (amerikanisches Patent Nr. 630115).

Harte, dichte Massen werden gewonnen, wenn man fein zerteilte Faserstoffe, Gips und ein Bindemittel, z. B. geschmolzenes Harz vereinigt (George W. Leraway, amerikanisches Patent Nr. 670981). Gleiche Eigenschaften soll die aus Holzfaser, Mehl und Gips hergestellte Masse gemäß der amerikanischen Patentschrift Nr. 670919 (John Kelsey in Detroit [Mich.]) aufweisen.

Faserchen verarbeitet eventuell unter Zusatz von Füllstoff Dunn Birkland in West Madland (Minn.) auf plastische Massen (amerikanisches Patent Nr. 752022).

Zerkleinerte Faserstoffe werden von Kaspar Winkler mit Alkalien, Sulfiten u. dgl. und Bindemitteln gemischt (französisches Patent Nr. 397040).

Aus einer plastischen Hülle und einem Kern aus faserigem Material bestehen die auf Grund der Erfindung George Kellyn in Mineralpoint (Wisconsin) hergestellten Körper (amerikanisches Patent Nr. 672214).

Organische Fasern (Holz, Leder, Kork) werden nach der Erfindung Louis Collardon in Leipzig durch Behandeln mit nichtalkalischen Zelluloselösungen in plastische Massen übergeführt (amerikanisches Patent Nr. 953319, französisches Patent Nr. 372584).

b) Herstellung plastischer Massen aus Asbest.

Ludwig Grote in London behandelt Asbest mit Wasserglaslösung und einem Erdalkalisalz, worauf er das erhaltene pulverisierte, pergamentierte Produkt mit Wasserglas und Bleioxyd auf eine plastische Masse weiter verarbeitet (britisches Patent Nr. 24163/1895).

Aus Asbest und Kalk oder Seifenstein gewinnen William Davis und Samuel Edgar Vane in Sible Hedingham ein bildsames Material (britisches Patent Nr. 7837/1897).

Metall in zerkleinerter Form und Asbestfasern vereinigt und preßt Robert H. Martin in Brooklyn (V. St. A.) zu einer für Kunstgewerbe brauchbaren Masse (amerikanisches Patent Nr. 569759).

Um Perlmutterimitationen zu erzeugen, zerreibt Carl J. Cubat in Tabor (österreichisches Patent Nr. 259) Asbest mit Firnis, einem Farbstoff und event. Bronzepulver, dann setzt man Wasserglas und Perlmutterabfälle hinzu. Später ersetzte der genannte Erfinder einen Teil des Wasserglases durch Zement (österreichisches Patent Nr. 610).

Feuer-, wasser- und gasdicht ist die Masse, die man nach David H. Blake und Jeremiah P. Kenny in San Antonio (U. St. A.) aus Zuckerrohrbrei, Leim, Asbest, Alaun und Bleizucker erhält (amerikanisches Patent Nr. 624446).

Ernst Bechmann in New-York mischt Zinkoxyd, pulverisierten Zement, pulverisierten Kiesel, Borax, kaustische Soda, Kaliumsilikat, Soda, Asbest und Wasser (amerikanisches Patent Nr. 665403).

Wärmeisolierend ist die gemäß dem französischen Patent Nr. 379166 durch Mischen von Asbest, Holzmehl, Infusorienerde, fetter und magerer Erde, Ton und Kalbshaare erhältliche Masse (Pierre Victor Terigi).

Aus Asbest oder Glimmer gewinnen J. Grant Geebe, J. E. R. White Nachf. in Hamburg (D. R. Patent Nr. 144162) flüssige oder plastische Massen durch Mischen der gemahlenen Stoffe mit schwefelsaurer Tonerde und Agar-Agarlösung.

Schwefel, Asbest und Kalziumkarbonat mischt und erhitzt A. Blanche Monnone und erzeugt dadurch eine sehr homogene Masse (französisches Patent Nr. 380420).

Asbest, fein zerteilte Zellulose, fetter oder magerer Ton, Quarzpulver, Magnesiumpulver, tierische Haare und Chlormagnesiumlösung sind die Bestandteile, aus deren Gemisch Victor Popp eine zur Bekleidung von Holz, Stein und Metall geeignete Masse herstellt (französisches Patent Nr. 381447).

Mit „Attilaht" bezeichnet Conrad Müller den Holzersatz, der entsteht, wenn man Holz oder Holzspäne und Asbest mit Kaliumsulfat imprägniert und diese innig mit Magnesiazement und Chlormagnesium mischt (französisches Patent Nr. 396912).

Graphit, Kalk, Oelpaste, Asbestfasern und Wasserglas verarbeitet John L. Curtis in Chicago (amerikanisches Patent Nr. 621797) auf plastische Massen.

Bleiglätte, Pariserweiß, Ocker, gekochtes Leinöl und Asbestfasern, Schlackenwolle, Holzmehl usw. verarbeitet Henry Toyn in Grimsby (britisches Patent Nr. 9766/1905) auf eine auch als Zement verwendbare plastische Masse.

Um Asbest wasserfest zu machen, verleibt ihm Alpheus Hugh Hipple in Omaha (Nebraska) ein Oel (Leinöl) und Schwefel ein, worauf das Gemisch durch Erhitzen vulkanisiert wird (amerikanisches Patent Nr. 694859).

Gepulverter Asbest wird nach Joseph D. Scott in Shields (Engl.) gemischt mit gepulverter Hornblende, einem Bindemittel und Zement, wodurch ein Dampfkesselisoliermaterial gewonnen wird (amerikanisches Patent Nr. 772181).

Ebenfalls aus Asbest und einem Metalloxyd stellt U. Auguste Meega in Dieghem (Belg.) ein undurchlässiges, nichtbrennbares, isolierendes und säurefesten Material her. Zu diesem Zwecke werden die genannten Stoffe mit Leinöl zu einer Paste erhitzt, letztere wird mit Aether oder Alkohol behandelt und dann getrocknet (amerikanisches Patent Nr. 854367, französisches Patent Nr. 348192).

Einen harten Kautschukersatz gewinnt Caesar Matter in London durch Mischen von Tannin oder Gerbsäure enthaltendem vegetabilischem Material mit Schwefel und Erhitzen des Gemisches (amerikanisches Patent Nr. 867737, französisches Patent Nr. 329816).

Mineralfasern (Asbest), Torf und Fett dienen Nathan Booth in Indiana zur Herstellung einer Isoliermasse (amerikanisches Patent Nr. 854456).

Nach G. Brunner in Bern entsteht eine Isoliermasse durch Mischen von Leinöl, Wasserglas, Asbest und Quarz oder Aluminiumoxyd (schweizerisches Patent Nr. 43996).

Aus Alkalisilikat, Asbestbrei, einem Oel und Alkali stellt Edward Foster in Auckland (Neu-Seeland) ein nicht korrodierendes Material zur Isolierung von Dampfkesseln her (britisches Patent Nr. 9493/1910).

In großer Hitze selbst nicht schwindend soll die Dichtungsmasse von Max Walther in Köln a. Rh. sein, die aus auf hohe Hitzegrade erhitztem Gemisch von Asbest, Talkum, Graphit, Kompositionsmetall, Fetten und Oelen besteht (D. R. Patent Nr. 231147).

Asbestfasern werden nach William R. Seigle in Nashua (U. St. A.) mit Hilfe von Zement in besonderer Weise auf Gegenständen verarbeitet (amerikanisches Patent Nr. 969202).

c) Herstellung plastischer Massen aus verschiedenen mineralischen Stoffen.

Zur Herstellung von Abgüssen, Zeichenstiften, Zementen usw. sollen sich Massen eignen, die man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Substanzen erhält, die weder Metalle, noch Graphit, noch Metallsulfide sind (D. R. Patent Nr. 14718, Joseph Julien Snehn in Manchester). Derartige Substanzen sind z. B. Kohlenarten, Silikate, Metalloxyde, Metallhydroxyde, unlösliche Salze, Schmirgel, Asbest, Schlackenwolle, Ockergelb, Ultramarin, Berlinerblau, Steinpulver, Mineralien, Erden, Porzellan usw.

Google

Die Gleichmäßigkeit der Farbe sowie die Politurfähigkeit der nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte wird wesentlich erhöht, wenn man dem zu verarbeitenden Gemisch einen Zusatz von fein gemahlenem Schiefersteinpulver gibt (D. R.-Patent Nr. 17510, J. J. Sachs).

Aus einem gepreßten Gemisch aus frisch gelöschtem Kalziumoxyd, wässeriger Phosphorsäure, Kalziumkarbonat, Magnesia bezw. Baryt, Bleiazetat, Bleikarbonat, Zinkoxyd, Zinksulfat, Albumin und Gelatine besteht die als Elfenbeinersatz ansprechende Masse der Brüder Alexandre et Silvain du Pont in Lunéville (D. R.-Patent Nr. 55246, britische Patente Nr. 9267/1897 und 24790/1896).

Der angenannten Vergoldergußmasse bestehend aus Gips, Kreide und Leim setzte Dr. W. Reissig in München (D. R.-Patent Nr. 60721) schwefelsaures Kali, Kaliumkarbonat oder Chromalaun zu, um sie beim Verarbeiten rascher zum Erstarren zu bringen.

Erhärtende plastische oder dickflüssige Kunststeinmassen erzielen Franz Jurschina, Karl Camille Weiner und Moritz Freund in Wien dadurch, daß sie gemahlenen Quarz mit gemahlener amorpher Kieselsäure (Bergmehl, Kieselguhr, Infusorienerde usw.) und gemahlenem Wasserglas in soviel heißem (kochendem) Wasser verrührt, daß die Konsistenz des entstehenden Teiges das Gießen in Formen gestattet, in denen er erstarrt (D. R.-Patent Nr. 92270). Um der Ausscheidung von amorpher Kieselsäure vorzubeugen, gibt man dem genannten Gemenge ein Metamonosilikat (Aegit oder Hornblende) zu. Mengt man dem heißen Anrührwasser Zement bei, so erzielt man eine ähnliche Verbindung der Gemengteile.

John Franklin Newell Gardiner setzt zu dieser Masse noch basisch kohlensaures Blei und erzielt so eine Masse für selbstschmierende Lager (D. R.-Patent Nr. 78202, amerikanische Patente Nr. 494156 und 494433).

Vulkanisierbar ist das Produkt, das William Griscom jr. in Bound Brook aus dem Rückstand der Destillation animalischer Fette und Oele und Schwefel erhält (amerikanische Patente Nr. 529727, 529728 und 529905). Hart wird die Masse, wenn man ihr Substanzen wie Kohle, Graphit zusetzt (amerikanisches Patent Nr. 529730).

Als Stein- oder Holzersatz kommen nach Vincenzo Michelli in Florenz (britisches Patent Nr. 522/1898) die aus Anthrazit, Kohle, Lignit, Torf, Koks und aus Terracotta, Puzzolan und einem Bindemittel (Kalk, Oel, Harz, Schwefel, Stärke) erhältlichen Massen in Betracht.

Für Modellierzwecke mischt John Carrington Sellars in Birkenhead (britisches Patent Nr. 7630/1898) Sand mit Paraffin oder dergl.

Farbrückstände verarbeitet William M. Reese in Dillon (U. St. A.) im Gemisch mit Gips (amerikanisches Patent Nr. 554142).

Kautschukähnlich ist die Masse, die nach Sr. Vroln de Sienr aus Gilsonit (ein Asphalt, ein bituminöses bei 300° F. schmelzendes Material), Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat erhalten wird (amerikanisches Patent Nr. 572645).

Eine das Licht mehr absorbierende Masse erzeugt James Q. Dixon in San Franzisko aus Natrium-, Kalium-, Eisensilikat und Glas (amerikanisches Patent Nr. 587799).

Glas, Blei, Graphit und Antimon bilden die Bestandteile der selbstschmierenden Masse von James William Haley in Milford (U. St. A.) (amerikanisches Patent Nr. 590369).

Hermann Zschucke in Dresden stellt ein durchscheinendes, zur Fabrikation von Schirmgriffen usw. geeignetes Material aus Kalk, Leim, Alaun, Magnesiumsilikat, Glyzerin, Oel und Alkohol her (amerikanisches Patent Nr. 627367).

Elastisch soll die Masse sein, die Percy Carter Bell in Metuchen (V. St. A.) aus vegetabilischem Oel, Schwefelchlorid, Kalk, Zinkoxyd und Schwefelkohlenstoff erzeugt (amerikanisches Patent Nr. 640735).

Kalzinierter Gips, Althaea und Dextrin sind die Stoffe, die ein elastisches Pflastermaterial liefern gemäß der britischen Patentschrift Nr. 24475/1901 (Henry Lee Carter in Manhattan).

Zur Aufnahme von Letternabdrücken eignet sich die von A. und O. Kinne in Paris empfohlene plastische Masse. Sie besteht aus einem Gemisch von Modelliererton, Bleiweiß, wenig Gips, Wasser, an Eibischwurzelpulver, bindenden Zusätzen und ev. Kalk, Chamottepulver, Kokspulver u. dgl. D. R.-Patent Nr. 108530).

Sand, Zement, Schwefel und Ruß mischt und erhitzt Lewis A. Brown in Saint Louis (amerikanische Patente Nr. 672351 und 672352).

Natürliche Substanzen (Mineralstoffe), die schmelzbare Bestandteile aufweisen, lassen sich dadurch in bildsame Massen überführen, daß man sie so hoch erhitzt, daß sie zum Teil schmelzen, worauf man sie zu kompakten homogenen Steinen oder Blöcken preßt (Edward E. Bilee in Colwyn [Penns.], amerikanisches Patent Nr. 669977).

Von Fett und Gelatine freie tierische Abfälle kann man nach William Pollatschek in Chicago dadurch auf einen Fischbeinersatz oder ein Kautschuksurrogat verarbeiten, daß man sie in ein Bad von Wasser und Kalkacetat hierauf in ein solches von Strontiumchlorid und Eisenvitriol bringt, trocknet und preßt (amerikanisches Patent Nr. 820315).

Zu Bildhauerarbeiten ist die Masse bestimmt, die nach M. Armand Louis Victor Leyrite aus Modellierton, Glyzerin, Chlorkalzium und Thymianessenz hergestellt wird (französisches Patent Nr. 33612).

Zinkstaub verarbeitet die Firma Bonneville & Co. in der Weise auf plastische Massen, daß sie Zinkstaub mit trocknenden Oelen und eventuell Mineralfarbstoffen und dergl. mischt. Aus diesem Gemisch werden die gewünschten Körper geformt und diese dann auf 100 bis 200° erhitzt (französisches Patent Nr. 333671).

Zur Pflasterung von Straßen und dergl. empfiehlt H. Morin, ein trocknendes Oel mit Bleioxyd zu oxydieren oder zu vulkanisieren und dann mit Sand und einem Bindemittel zu versetzen und eventuell Kalk zuzugeben (französisches Patent Nr. 335909).

Glimmer und Natriumsilikat oder Ton lassen sich zu einer zur Bedeckung von Dampfleitungen bestimmten Masse vereinigen (The Mica Boiler Covering Company Limited, französisches Patent Nr. 338528).

Bimsstein wird nach dem Verfahren der Firma Geoffroy, Jacquet und Guillemare mit Silikaten oder Fluorsilikaten gemischt und so eine plastische Masse erhalten (französisches Patent Nr. 349616).

Nach dem Vorschlage der Firma Riebner & Glöch läßt sich Alaun in kalziniertem Zustande mit Wasser in eine Masse überführen, die von Wasser nicht angegriffen wird und daher als Füllmittel für Schirmgriffe und dgl. brauchbar ist (französisches Patent Nr. 354876).

Eine bei erhöhter Temperatur rasch erhärtende Masse erzielt die Société Bonneville & Co. aus Metallpulver (Eisen, Blei) und einem trocknenden Oel (z. B. Oel der Eleococca vernicifera oder Holzöl) (französisches Patent Nr. 356412).

Um Massen wie Zement, Beton, Gips, Kalk, Asphalt, Harze eine größere Festigkeit zu verleihen, mischt ihnen Robert Zeiller Eisenspäne und Faserstoffe zu (französisches Patent Nr. 380303).

Digitized by Google

Behandelt man ein pulverisiertes Metall mit einem Oel oder Fett und mischt man die Masse mit Faserstoffen und Oelen, Fetten, Gips, Magnesia, Talk usw., so erhält man nach Paul Spindler plastische Massen (französisches Patent Nr. 399593).

Schwefel, Ruß und ev. Hornblende vereinigt Joseph Johnson in Bilston (Engl.) und gewinnt durch Erhitzen des Gemisches ein für verschiedene Zwecke geeignetes Produkt (britisches Patent Nr. 27060/1907).

Eine poröse Isoliermasse erzielt man durch Mischen von Kieselgur, Alaun und sogenannten Schieferabfällen (Firma Schmidtgen & König in Dresden, österreichisches Patent Nr. 31271).

Körper und Gegenstände aller Art erhält Dr. Hans Kuzel in Baden b. Wien, indem er Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor, Silizium, Platin, Osmium, Iridium, Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Kupfer in kolloidalem Zustande zunächst peptisiert und dann ohne oder mit Zusatz von amorphen oder kristallinischen Pulvern dieser Elemente formt, trocknet und hierauf in den kristallinischen Zustand überführt, wobei die plastischen Massen vor dem Trocknen durch hohen Druck entwässert oder komprimiert werden können (D. R. Patent Nr. 200466, österreichisches Patent Nr. 29131, amerikanisches Patent Nr. 969064).

Harz, Bleiglätte, Schellack, Portlandzement, Sand und Faserstoffe bilden die Ausgangsstoffe für die zur Fabrikation von Schirmgriffen besonders geeignete Masse gemäß dem britischen Patent Nr. 4295/1905, William Ph. Thompson in Liverpool.

Aus gepulvertem Naphthalin und Pfeifenton besteht die zur Erzeugung von desinfizierenden Steinfliesen geeignete Masse, William Nasmith Christies (Leith, Schottland), die den Gegenstand des britischen Patentes Nr. 16132/1909 bilden.

Einen Ersatz für Holz für Nähfadenspulen erhält man nach Eugen Egelhof in Augsburg und M. Hirschbach in Landsberg aus pulverisierter Holz- oder Pflanzenkohle mit oder ohne Pflanzenfasern unter Verwendung von Leim, Dextrin, Kleister oder dergl. als Bindemittel (D. R. Patent Nr. 211379).

Zu Wandbekleidungen verwendbar ist die Masse, die man nach Cleene & Stöck in Homberg (D. R. Patent Nr. 221674) aus Wasser, Bolus (Kieselgur), Kreide, Bernsteinlack, Silberglätte, Mangansilikat, Glyzerin, Lithopon, [illegible] und Leinöl (die beiden letzten hoch erhitzt) erhält.

Aus Sand, Kalk, Eisenoxyd und Leinöl gewinnt Rudolph Rumbel in Omaha (amerikanisches Patent Nr. 913565) eine gegen Luft und Dampf widerstandsfähige Masse.

Aus Bleioxyd, Quarz, kalziniertem Gips, Ruß und Glyzerin gewinnt man nach Samuel A. Bennitt in Gorham (V. St. A.) einen Zementersatz (amerikanisches Patent Nr. 930176).

Zur Herstellung wasserbeständiger Ueberzüge kann das Produkt dienen, das man durch Erhitzen eines Gemisches von Teer, Schwefel und einem Oel (Leinöl) erhält (Robert D. Powers in New York, amerikanisches Patent Nr. 945801).

d) Verschiedenes.

Zu Ueberzügen für Isolatoren usw. soll sich die Masse gut eignen, die F. D. Borland und P. G. Hanny in Knenport (Penns.) aus Leinöl, Gummi arabicum, Terpentin und japanischem Lack herstellen (amerikanisches Patent Nr. 926463).

Eine für phonographische Aufzeichnungen dienende, von faserigen und anderen organischen Verunreinigungen bestehende Masse erhält man dadurch, daß man Phonographenmasse beliebiger Herkunft auf 232–246° C. erhitzt und nach dem Abkühlen auf etwa 55° in Formen gießt (D. R. Patent Nr. 121423, American Graphophone Company in Washington).

Werkstücken aus vulkanisierter Faser gibt man nach dem Vorschlage von Ernst Adolph Schiebold in Dresden dadurch eine dauernde Biegung, daß man die zu biegenden Stellen der Werkstücke heißem Wasserdampf aussetzt, sie dann über trocknen, erhitzten Körpern biegt und hierauf plötzlich abkühlt und dadurch abschreckt (D. R. Patent Nr. 122703).

Zur Fabrikation elastischer Gegenstände mischt Heinrich Loewy in Berlin ein fettes Oel mit Schwefel oder Schwefelchlorid und bringt die Massen vor dem Festwerden in die betreffenden Formen (britisches Patent Nr. 27539/1902).

Löst man Chlorzink in Wasser, verrührt es mit Leinöl zu einem Brei, trocknet letzteren, setzt mit Terpentinöl verdünnten Bernsteinlack zu und trocknet das Ganze unter Erhitzen, so erhält man einen widerstandsfähigen Papiermachéersatz (Anton Herlek in Gablonz a. N., österreichisches Patent Nr. 37245).

Um den zum Gießen von Gips und ähnlichen abbindenden Massen gebrauchten Leimformen die Eigenschaften des Eintrocknens und Faulens zu nehmen und sie gegen Aufnahme von Wasser aus der Gießmasse widerstandsfähig zu machen, geht C. C. Schirm in Berlin derart vor, daß er die Leim-Glyzerin-Salizylsäuremassen in heißem flüssigen Zustande mit einer Auflösung von Guttapercha in heißem Leinöl versetzt (D. R. Patent Nr. 175352).

Referate.

Die Prüfung eines Kautschukproduktes durch das Königliche Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-West. Unter dieser Ueberschrift hat die chemische Fabrik von Fränkel und Runge in Spandau eine Broschüre verbreitet, die, wie in der Einleitung gesagt ist, den Zweck hat, durch die ausführliche Erörterung eines Einzelfalles vor der Oeffentlichkeit den Nachweis zu führen, daß das Königliche Materialprüfungsamt bei der Erledigung von Untersuchungsanträgen und bei der Zurückweisung von Einwendungen, welche gegen den Inhalt der amtlichen Prüfungszeugnisse erhoben werden, weder sachgemäß noch objektiv verfährt.

Die Firma Fränkel und Runge hatte in Erfahrung gebracht, daß einer ihrer Abnehmer Untersuchungen ihres Kautschukregenerates bei dem Materialprüfungsamte ausführen lassen wolle, um den von der Firma garantierten Reinkautschukgehalt nachprüfen zu lassen. Da Fränkel und Runge aber, die das Amt des öfteren als Gutachter auf dem Kautschukgebiete in Anspruch nehmen mußten, die Erfahrung gemacht hatten, daß das Königliche Materialprüfungsamt an die Erledigung solcher Anträge nicht mit dem erforderlichen Sachverständnis herantritt, glaubten sie durch unrichtige Ermittlungen des Materialprüfungsamtes schwere Schädigungen ihrer Interessen befürchten zu müssen und stellten, um sich hierüber und besonders darüber, wie das Amt die Begriffe „Reinkautschuk" und „Fett- und Zusatzmittel" auffaßt, Klarheit zu verschaffen, ebenfalls einen Untersuchungsantrag. Die Weichgummiplatte, welche Fränkel und Runge an das Amt zur Untersuchung einsandten, bestand [illegible] aus Regenerat bester Qualität und 6% Schwefel und das verwendete Regenerat aus ca. 75% Kautschuksubstanz und ca. 10% [illegible] Stoffen. Alkalilösliche Stoffe waren nicht vorhanden. Der Antrag von Fränkel und Runge lautete auf Bestimmung des Reinkautschuks und der organischen und anorganischen Füllstoffe sowie Urteil über die Qualität auf Grund physikalischer Prüfungen. Das Amt antwortete hierauf, daß die Ermittlung der Zusammensetzung von Gummimaterialien nur unter bestimmten Bedingungen durchführbar sei, den Kautschukgehalt sei

Digitized by Google

zum zuverlässigeren Werte sei durch direkte Bestimmung zu erhalten, aus der Differenz festzustellen, diese sei aber bei Gegenwart von Teer, Pech und ähnlichem ebenfalls unzuverlässig. Ein Urteil über die Güte der Platte abzugeben, lehnte das Amt ab und forderte für mechanische Prüfungen eine Platte von 200 × 100 mm Größe ein. **Fränkel** und **Runge** spezifizierten darauf ihren Antrag dahin, daß ihnen die Angabe des Kautschukgehaltes mit 2 bis 3 % Genauigkeit genügen würde und eine Differenzierung der Zusatzstoffe nicht erforderlich sei, es komme ihnen nur darauf an, festgestellt zu wissen, wie großer Anteil als **Reinkautschuk** und welcher Anteil als **Zusatzstoffe** anzunehmen sei. Teer und Pech seien, wie die helle Farbe der Platte zeige, nicht vorhanden. Für physikalische Prüfungen könne erst später eine neue Probe eingesandt werden. Die Untersuchung wurde hierauf vom Amt zugesagt und ergab folgendes Prüfungsergebnis:

„Die Analyse der Durchschnittsprobe aus dem eingesandten Material im Einlieferungszustande ergab:

Feuchtigkeit, ermittelt durch Trocknen im luftleeren Raume bei 80° C		0,60 %
Acetonlösliche Anteile		8,36 %
darin **Schwefel**	0,92 %	
In Anisol unlösliche Füllstoffe		12,66 %
darin **Schwefel**	0,77 %	
In n/2 alkoholischer Natronlauge bei vierstündigem Kochen mit Aceton entzogenem Material **lösliche Anteile**		1,58 %
darin Schwefel	0,13 %	
Gesamtschwefel	9,68 %	
Asche	18,76 %	

Aus den vorstehenden Zahlen würde sich der Gehalt an **Stoffen, die sich der Löslichkeit nach wie Kautschuk** verhalten, zu etwa 69 % berechnen. Andererseits machte die Tatsache, daß der Betrag an Asche größer ist als die Menge der in Anisol unlöslichen Füllstoffe wahrscheinlich, daß in die Anisollösung außer kautschukartigen Stoffen auch noch Bestandteile übergegangen sein dürften, welche anorganische Anteile enthielten. In der Tat verblieb beim Eindampfen der Anisollösung ein Rückstand, der nach dem Glühen aus Mineralstoffen bestehende Asche ergab. Diese Tatsache deutete auf die Gegenwart von Seifen hin, die bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht vollständig zersetzt worden waren. Dementsprechend ergab die nähere Untersuchung der **Anisollösung** das Vorhandensein größerer Mengen (etwa 25—30 %) Säuren von harzartiger Beschaffenheit neben kleineren Mengen mineralischer Basen. Unter Berücksichtigung dieses Befundes berechnet sich der Gehalt an **kautschukartigen Stoffen** in dem eingesandten Material zu **rund 40 %**. In genügender Übereinstimmung mit dieser Zahl ergab die unmittelbare Kautschukbestimmung als Tetrabromid nach Axelrod einen Gehalt von etwa 38 % kautschukartiger Stoffe."

Mit diesem Zeugnis erklärte sich nun die Firma **Fränkel** und **Runge** durchaus nicht zufrieden, denn vor allem sei der Inhalt des Zeugnisses keine direkte Antwort auf die Fragen, wie große Anteile der Probe als Reinkautschuk, als organische und als anorganische Füllstoffe anzusehen seien. Von den anorganischen Füllstoffen sind unter der Rubrik „in Anisol unlösliche Füllstoffe" 12,60 % und unter „Asche" 18,74 % angegeben, welcher von beiden Werten der richtigere ist, ist vom Amt nicht vermerkt, die organischen Füllstoffe, welche sich der Löslichkeit nach nicht wie Kautschuk verhalten, betragen 9,94 %, wobei sich der Gehalt an Kautschuk dann aus der Differenz zu 69 % berechnen würde. Daß nach vierstündigem Kochen mit n/2 alkoholischer Natronlauge noch 25—30 % organische Säuren in Form von Mineralsalzen von seifenartiger Beschaffenheit in der Platte vorhanden gewesen sein sollen, die in Anisol ebenso wie Kautschuk löslich waren, halten **Fränkel** und **Runge**, solange sie nicht selbst von der im Prüfungszeugnis nicht beschriebenen Untersuchungsmethode der Anisollösung genau unterrichtet sind, für sehr zweifelhaft und vermuten, daß die Säuren von weichharzartiger Beschaffenheit aus dem verwendeten Lösungsmittel Anisol selbst stammen, zudem sei die Anisolmethode noch wenig erprobt. Daß das Amt als Beweis für die Richtigkeit der Resultate nach der Anisolmethode die Bestimmung des Reinkautschuks nach **Axelrod** angibt, setzt die Firma in Erstaunen, daß gerade von Mitarbeitern des Amtes, den Herren Professor Dr. **Hinrichsen** und Dipl.-Ing. **Memmler** in einem kürzlich erschienenen Werke „**Der Kautschuk und seine Prüfung**" das **Axelrodsche** Verfahren stark angefochten und bemängelt worden ist. Deshalb fragt die Firma das Amt, ob es den in dem Werke von **Hinrichsen** und **Memmler** vertretenen Standpunkt teilt.

Das Amt äußert sich hierauf zunächst zu den Angaben im Prüfungszeugnis über den Gehalt an organischen und anorganischen Zusatzstoffen dahin, daß von **Fränkel** und **Runge** nur nach dem Anteil an Kautschuk und dem Anteil an Zusatzstoffen, ohne deren Differenzierung gefragt sei, was mit der Angabe von 40 % Kautschukgehalt als beantwortet zu betrachten ist. Ueber die anorganischen Anteile habe sich kein genauer Wert angeben lassen, da derselbe durch Verluste sowohl größer wie kleiner ausfallen könne und zur genaueren Feststellung der in die Anisollösung übergegangenen, in organischer Bindung befindlichen mineralischen Bestandteile das eingesandte Material nicht ausreichte. Daß nach vierstündigem Erhitzen mit n/2 alkoholischer Natronlauge die in der Mischung vorhandenen Seifen noch nicht vollständig zersetzt sind, ist nach Ansicht des Amtes deshalb möglich, weil das Material nicht geraspelt, sondern nur mit der Schere zerkleinert war, so daß die vom Kautschuk umschlossenen Seifen sich der Einwirkung der Lauge entziehen konnten. Von der Brauchbarkeit des Anisolverfahrens ist das Amt vollständig überzeugt. Die Untersuchungsmethode teilt es mit dem Ersuchen, dieselbe streng vertraulich zu behandeln, gerne mit und fügt hinzu, daß durch das Analysenergebnis nicht zum Ausdruck gebracht werden sollte, daß die ermittelten Harzsäuren absichtlich der Mischung zugesetzt sind, sondern daß es vielmehr nicht ausgeschlossen erscheine, daß sie aus dem angewandten Kautschukmaterial selbst stammen. Jedenfalls sind sie nicht als „Reinkautschuk" zu betrachten. Zu der Bromidmethode von **Axelrod** äußert sich das Amt, daß dieselbe zur Zeit noch nicht genügend durchgearbeitet sei, um auf hundertstel Prozente genaue Resultate zu liefern, daß aber nach neueren im Amte ausgeführten Versuchen die Bromidmethode, gemeint ist die **Axelrodsche**, immerhin geeignet sei, bis auf wenige Prozente den Kautschukgehalt zu ermitteln, das gehe auch aus den vier Einzelbestimmungen, welche 39,0 %, 37,8 %, 37,3 % und 38,1 % ergaben, hervor.

Fränkel und **Runge** antworten hierauf, daß das Amt ihren Antrag richtig verstanden haben müsse, da derselbe im Zeugnis dementsprechend auch richtig angegeben sei, nämlich das Material auf organische und anorganische Füllstoffe zu untersuchen, es sei deshalb in der folgenden Korrespondenz mit den Worten, eine Differenzierung der Zusatzstoffe ist nicht erforderlich, eine weitere Differenzierung der organischen und anorganischen Stoffe zu verstehen gewesen. Zur genauen Feststellung der mineralischen Bestandteile in der Anisollösung, an der nach Ansicht der Firma dem Amte besonders habe liegen müssen, da jedem Kautschuksachverständigen außerordentlich auffallend erscheinen müsse, daß eine Weichgummiplatte 30 % organische Stoffe in Form von Seifen enthält, hätten **Fränkel** und **Runge** auf Wunsch mehr Material eingesandt. Die Ansicht des Amtes, daß der Kautschuk bei der Extraktion des Materials mit alkoholischer Natronlauge derartig schützend gewirkt haben könne, teilt die Firma nicht, da die Methode überhaupt unzuverlässig sein müßte, was durchaus nicht der Fall ist. Nach der genauen Mitteilung, wie das Amt die Anisollösung untersucht hat, ist es der Firma erklärlich, wie 30 % Säuren von weichharzartiger Beschaffenheit gefunden wurden. Sie behauptet sogar, bei mehrfacher Wiederholung des Verfahrens allen Kautschuk in weichharzartige Säuren verwandeln zu können. Diese seien aber nichts anderes als depolymerisierter Kautschuk. Der im blinden Versuche verwendete hochpolymerisierte Parakautschuk dürfte naturgemäß auch nur wenig „Säuren" liefern. Schließlich nimmt die Firma davon Kenntnis, daß das Amt sich nicht auf den von Hinrichsen und Memmler in ihrem Werke vertretenen Standpunkt betreffs der Axelrodschen Kautschukbestimmung stellt, und teilt mit, daß ein Vorhandensein von größeren Mengen seifenartiger Stoffe ausgeschlossen sei, da die Platte aus einem Kautschukmaterial hergestellt sei, der viele Stunden hindurch einer hohen Erhitzung mit starker Alkalilauge unter Druck ausgesetzt gewesen war.

Das Amt deutet im Antwortschreiben zunächst auf einen Widerspruch der Firma hin, welche einmal schrieb, die größeren Muster zurzeit leider nicht zu haben, das andere Mal aber gern weiteres Material zur Verfügung gestellt hätte. Der von **Fränkel** und **Runge** als **depolymerisierter Kautschuk** bezeichnete Anteil, über dessen Natur nichts Näheres bekannt sei, könne nicht als **Reinkautschuk** angesehen werden, da er sich durchaus anders verhält wie guter Parakautschuk. Die chemische Analyse, in diesem Falle die Bromidbestimmung, könne natürlich nur den Anteil des Regenerates als Reinkautschuk feststellen, der tatsächlich noch Kautschuk ist und nicht was ursprünglich Kautschuk gewesen ist. Das Amt beruft sich an dieser Stelle auf eine vom Verfasser in der Chemiker-Zeitung 34, Seite 1316, veröffentlichte Äußerung. Am Schluß erklärt sich das Amt bereit, zur Klärung des Falles beizutragen, wenn ihm die zur geprüften Gummiplatte verwendeten Rohstoffe vor und nach der Behandlung mit Lauge eingesandt würden, hierauf ging die Firma aber nicht ein.

Die vom Amt gegebene ebenso einfache wie präzise Definition des Begriffes „Reinkautschuk", nämlich, daß alles, was sich anders verhält wie guter Parakautschuk, kein Reinkautschuk ist, berührt die Firma in höchst eigentümlicher Weise, auch das erwähnte Zeugnis des Verfassers hält sie für zu Unrecht angeführt. Die Firma nimmt dann den Standpunkt ein, eine weitere Erörterung des vorliegenden Falles abzulehnen, wenn das Amt den zum Ausdruck gebrachten Standpunkt aufrecht erhält und das Prüfungszeugnis nicht zurückzieht. Im anderen Falle aber zur weiteren Bearbeitung des Antrages gern weiteres Material einzusenden, da nur Stücke von den vom Amt seinerzeit für mechanische Prüfungen gewünschten Dimensionen nicht mehr vorhanden gewesen seien. Hierauf läßt sich das Amt aber nicht ein.

Die Firma **Fränkel** und **Runge** führt sodann den Nachweis, daß die Schlußfolgerungen, die das Amt aus den Ergebnissen seiner Untersuchung gezogen hat, tatsächlich unrichtig sind. Zunächst hätte das Anisolverfahren von vornherein ausgeschaltet werden müssen, da eingehende Versuche der Firma, die bei der Ausarbeitung der **Fränkel** und **Runge** patentierten Verfahren zur Darstellung wässerig-kolloidaler Lösungen von vulkanisiertem Kautschuk ausgeführt wurden und sich über mehrere Jahre erstreckten, gezeigt haben, daß geringe, nicht immer leicht kontrollierbare Veränderungen der Versuchs-

itized by Google

bedingungen die Fähigkeit der vulkanisierten Kautschuksubstanz, wässerig-kolloidale Lösungen zu bilden, wesentlich beeinflussen. Es würde deshalb nach dieser Richtung hin etwas bewirken, wenn bei der Behandlung der Anteillösung mit Alkali entsprechend den vom Amte an **Fadedal** und **Runge** mitgeteilten Vorschriften eine größere oder geringere Menge Substanz in die alkalische Lösung übergehen würde. Hierauf kommen **Fadedal** und **Runge** auf das **Axelrodsche** Verfahren zu sprechen und drücken zunächst ihre Verwunderung darüber aus, daß das Amt sogar seine auf dem vorliegenden Gebiete zweifellos bewandertsten Mitarbeiter im Stiche läßt und sich mit seiner Ansicht zu diesen in Gegensatz stellt. Herr Professor **Hinrichsen** schreibt in seinem Werke auf Seite 134 über das Axelrodsche Verfahren folgendermaßen: „Endlich sei noch hervorgehoben, daß schon das Erhitzen mit Petroleum allein von merkbarem Einfluß auf die Bromidbestimmungen sein kann. Versuche mit einem vulkanisierten Kautschuk ergaben nämlich, daß nach dem **Budde**schen Verfahren sehr erheblich niedrigere Werte gefunden wurden, wenn die Probe vorher entsprechend dem **Axelrod**schen Verfahren mit Petroleum erhitzt war." In diesem Erhitzen erblicken nun **Fadedal** und **Runge** die Hauptschwäche des **Axelrod**schen Verfahrens und glauben die niedrigen Resultate, welche das Amt nach diesem Verfahren erhalten hat, nur auf diesen Umstand zurückführen zu müssen, da das zur Untersuchung vorliegende Kautschukmaterial ein verhältnismäßig stark [illegible] Produkt war. Diese Annahme bewiesen **Fadedal** und **Runge** durch ebenfalls im eigenen Laboratorium wie auch im öffentlichen Handelslaboratorium von Herrn Dr. **Louis Allen** in Hamburg nach dem **Axelrod**schen Verfahren vorgenommene Bestimmungen. **Fadedal** und **Runge** behandelten das Material mit den unter 300° C siedenden Anteilen des Petroleums, bis vollkommene Lösung oder wenigstens vollkommen gleichmäßige Verteilung eingetreten war. Es war hierzu eine sehr lange Erhitzungsdauer erforderlich und eine ganz klare Lösung konnte überhaupt nicht erzielt werden. Nach 4—5stündigem Erhitzen konnten jedoch keine größeren Teile mehr wahrgenommen werden. Der fein verteilte Kautschuk setzte sich aber nach längerem Stehen vollkommen ab und in der überstehenden klaren Lösung konnte dann mit absolutem Alkohol keine Spur von Kautschuksubstanz nachgewiesen werden. Es ist demnach anzunehmen, daß die Bromierungsflüssigkeit auf die von Petroleum so wenig beeinflußte Kautschuksubstanz auch nur unvollkommen einwirken kann und nur geringe Mengen Kautschukbromid bilden wird. Die an den verschiedenen Stellen ausgeführten Analysen ergaben dann auch stark voneinander abweichende Resultate. So stellte das Amt 38,0 %, 37,6 %, 37,3 % und 38,1 %, im Mittel also 37,8 % Kautschuk fest. Dr. **Louis Allen** in Hamburg ermittelte 40,0 % und 40,3 %, demnach im Mittel 40,1 % Kautschuk, während **Fadedal** und **Runge** zu 45,0 %, 44,6 %, 49,0 % und 44,1 %, d. h. im Mittel zu 45,2 % gelangten. Eine gute Uebereinstimmung der Resultate erhielten aber sowohl **Fadedal** und **Runge** wie auch Dr. **Louis Allen** bei Anwendung des vom Verfasser ausgearbeiteten Bromidverfahrens. **Fadedal** und **Runge** erhielten 67 %, 66,0 %, 67,0 und 68,1 %, das sind im Mittel 67,3 % Kautschuk. Dieses Resultat ist also nur um 1,7 % niedriger als das vom **Königlichen Materialprüfungsamt** auf indirektem Wege erhaltene von 69 %, während im Laboratorium von Dr. **Louis Allen** nach diesem Verfahren 69,6 % Kautschuk, demnach nur 0,6 % mehr ermittelt wurden. Trotz der gut übereinstimmenden Resultate, welche nach dem **Hübener**schen Bromidverfahren erhalten wurden, ist von **Fadedal** und **Runge** die Nitrositmethode, die von ihrem Betriebsleiter Herrn Dr. P. **Alexander** stammt, herangezogen worden. Der mit Hilfe dieser Methode ermittelte Wert für Reinkautschuk beträgt 70,3 % und stimmt also mit den nach dem **Hübener**schen Bromidverfahren ermittelten Werten in einer Weise überein, wie man es sich bei allen diesen Methoden noch anhaftenden Mängeln nicht besser wünschen kann. Schließlich ist der Kautschukgehalt von **Fadedal** und **Runge** sowohl wie von Dr. **Louis Allen** auf indirektem Wege ermittelt worden und zwar von ersteren zu 71,9 % und 71,6 %, im Mittel demnach zu 71,7 % Kautschuk und von letzterem zu 71,34 % Kautschuk festgestellt. „Vergleicht man nun", so schreibt die Firma, „mit den direkt ermittelten Kautschukwerten 69,0 % (nach **Hübener** bei Dr. **Louis Allen**), 67,3 % (nach **Hübener** Chem. Fabrik Max **Fadedal** und **Runge**), 70,3 % (nach **Alexander** Chem. Fabrik Max **Fadedal** und **Runge**) die auf indirektem Wege festgestellten Werte — etwa 69 % (**Königliches Materialprüfungsamt**), 71,34 % (Lab. Dr. **Louis Allen**), 71,7 % (Chem. Fabrik Max **Fadedal** u. **Runge**) — so wird man es wohl als einwandfrei bewiesen ansehen dürfen, daß die auf indirektem Wege ermittelten Werte mit der von uns geforderten Genauigkeit von 2—3 % den wirklichen Kautschukgehalt der untersuchten Platte angeben und daß die dem widersprechende Angabe im Prüfungszeugnis, die untersuchte Platte enthalte rund 40 % Reinkautschuk, falsch ist und auf der irrtümlichen Deutung teils unerprobter ([illegible]), teils unzuverlässiger (**Axelrod**sches Verfahren) Analysenmethoden beruht." Die Firma schließt dann die Broschüre mit der Bemerkung, daß das Königliche Materialprüfungsamt bei der Ausführung seiner Versuche es an peinlicher Genauigkeit keineswegs fehlen lasse, aber in bezug auf richtige Bewertung der analytischen Daten auf dem Kautschukgebiet sehr viel zu wünschen übrig lasse; darin sei mit Rücksicht auf die Bewertung der Zeugnisse des Amtes speziell von seiten der Gerichte eine schwere Gefahr für die Industrie zu erblicken. G. **Hübener**.

Das **Kgl. Materialprüfungsamt** hat sich zu der Angelegenheit wie folgt geäußert:

„Das Amt spricht der Schriftleitung der „Kunststoffe" für die Aufforderung, den Standpunkt des Amtes zum Ausdruck zu bringen, verbindlichen Dank aus. Jedoch liegt kein Anlaß vor, nochmals auf die vorliegende Streitschrift einzugehen, zumal die Briefe des Amtes in vollem Umfange abgedruckt sind und der Zweck der Veröffentlichung bereits aus den ersten Sätzen der Streitschrift deutlich hervorgeht. Jeder unbefangene Beurteiler wird sich daher beim Lesen der Streitschrift selbst ein Urteil zu bilden vermögen. In dem binnen kurzem erscheinenden Jahresbericht des Amtes über das Betriebsjahr 1910 wird auf die Frage noch kurz eingegangen werden."

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 226908 vom 24. 6. 1910. **Naamlooze Vennootschap Hollandsche Zyde Maatschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für künstliche Seide und sonstige geformte Gebilde aus Milch.** Das Bestreben, aus Eiweißkörpern seidenähnliche Fäden herzustellen mit den der Seide eigenen Vorzügen, ist bisher wenig erfolgreich gewesen. Die weitgehendsten Versuche in dieser Richtung sind wohl mit Kasein und Kaseinpräparaten angestellt worden. Das entstandene Produkt war aber stets hart und spröde und man erhielt keinen feinen Faden, wie er zur Erzeugung einer guten Seide nötig ist. Man konnte ihm wohl durch chemische Zusätze wie Glyzerin u. dgl. etwas Geschmeidigkeit verleihen, aber das geschah wieder auf Kosten der Haltbarkeit, so kamen also seither zur Erzeugung einer wirklich seidenartigen Faser Kaseinprodukte nicht in Frage. Demgegenüber ergibt das vorliegende Verfahren eine vollständig seidenartige Faser von größter Feinheit und Festigkeit. Aus der Patentschrift 190 438 ist es bekannt, daß das Kasein der Kuhmilch durch die Einwirkung pyrophosphorsaurer Salze zerspalten wird. Ein Teil wird hierbei unlöslich abgeschieden. Der in Lösung verbleibende Teil bildet nun die Grundlage für das neue Verfahren. Dieses Spaltungsprodukt, welches Aehnlichkeit mit dem Kasein der Frauenmilch hat, kann durch solche Reagentien, die für die Fällung der Kaseine und der Albuminate in Frage kommen, gefällt werden. Das entstandene Fällungsprodukt ist zur Herstellung feinster seidenartiger Fäden vorzüglich geeignet, während der durch pyrophosphorsaure Salze unlöslich abgespaltene Körper zwar durch Ammoniak und Alkalien gelöst und in Fadenform gebracht werden kann, aber nur dicke Fäden und ein vollständig hartes, sprödes und daher unverwendbares Produkt ergibt. Der Gang des Verfahrens ist folgender: Zu Milch, am zweckmäßigsten Magermilch, wird eine Lösung von pyrophosphorsaurem Salz langsam zugefügt, so daß auf 1 l Milch wenigstens 3 g trockenes pyrophosphorsaures Natron oder die äquivalente Menge eines anderen Pyrophosphates kommen. Die Milch gerinnt hierbei und bildet anfangs eine Gallerte. Nach kurzem Stehen, besonders in der Wärme, scheidet sich aber der feste Körper von den Molken genügend ab, so daß eine Trennung beider möglich ist. Aus den Molken wird das in Lösung befindliche Eiweißspaltungsprodukt durch verdünnte Säuren oder ein anderes der bekannten Fällungsmittel abgeschieden und nach Abpressen der anhaftenden Flüssigkeit durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Alkalis in eine zähe plastische Masse übergeführt. Soll das Material zu Fäden geformt werden, so wird der durch Säuren gefällte Eiweißkörper erst mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Alkalilauge nochmals gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. Das so gereinigte Produkt wird durch Pressen von Feuchtigkeit befreit und dann durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder Alkali in die plastische Form übergeführt. Diese Masse, welche sich zu feinsten Fäden ausziehen läßt, wird auf bekannte Weise geformt und durch Einwirkung von Formaldehyd oder durch ein anderes Mittel gehärtet. S.

D. R.-Patent 237 495 vom 16. X. 1907. **Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstlicher Seide aus Zelluloseazetat.** Obwohl die für Verarbeitung zu Kunstfäden aller Art höchst wertvollen Eigenschaften der Azetylzellulose allgemein anerkannt sind, ist es bisher doch nicht gelungen, Kunstfäden, insbesondere Kunstseide aus Zelluloseazetat in industriell befriedigender Weise herzustellen. Wählt man nämlich den durch die Kunstseidenindustrie gewiesenen Weg, Zelluloseazetatlösungen unter Druck durch geeignete feine Oeffnungen in Fällbäder eintreten zu lassen, so beobachtet man meist selbst bei Verwendung langer Fällstrecken im Spinnbade, daß das entstehende Fadengebilde so geringe Festigkeit aufweist, daß die fabrikmäßige Herstellung von Fäden auf diese Weise ausgeschlossen erscheint. Versuche haben ergeben, daß man beispielsweise bei Verwendung einer Lösung von Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid und eines aus Wasser oder Alkohol bestehenden Fällbades nur unverarbeitbare Fadenbruchstücke erhält. Bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel sind die Ergebnisse noch schlechter. Besser, wenn auch keineswegs voll-

Google

wertige Fäden werden bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und Wasser als Fällmittel erhalten. In allen Fällen aber zeigte es sich, daß nach dem Durchgange des Fadens durch die Fällbäder im Innern der erzielten Fadenstücke noch große Mengen unkoagulierter Spinnlösung enthalten waren, d. h. daß die immerhin verhältnismäßig kurze Zeit, während der die Fäden im Spinnbade verweilten, nicht genügte, um die in die Fällflüssigkeit gespritzten Flüssigkeitsstrahlen durch und durch zu koagulieren. Es bildete sich vielmehr immer nur eine mehr oder weniger dünne Oberflächenhaut, die dem Eindringen der Fällflüssigkeit ins Innere des so gebildeten Schlauches solchen Widerstand entgegensetzte, daß die Erstarrung des Gebildes nicht genügend schnell fortschreiten konnte, um das Reißen des Fadens durch sein Eigengewicht zu verhindern. Bei dem angeführten dritten Beispiel waren die Ergebnisse allerdings besser, und zwar deshalb, weil sich das Lösungsmittel in der Spinnlösung leicht mit dem Wasser des Fällbades mischt. Auch ist die Durchdringbarkeit der zunächst gebildeten Oberflächenschicht für Eisessig besser als beispielsweise Azetylentetrachlorid.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich das Prinzip, dessen Beobachtung allein zu einer befriedigenden Spinnmethode für Zelluloseazetatlösungen führen kann: die Wahl des Lösungsmittels für Herstellung der Spinnlösung einerseits und der Fällflüssigkeit andererseits muß so getroffen werden, daß Lösungsmittel und Fällflüssigkeit leicht mischbar sind und daß das Lösungsmittel leicht durch dünne ausgefällte Zelluloseazetatschichten hindurch zu diffundieren vermag.

Es wurde nun gefunden, daß diese Bedingungen in vorzüglicher Weise erfüllt werden, wenn man in der zuletzt erwähnten Kombination die Essigsäure durch Ameisensäure ersetzt. Die Spinnresultate übertreffen die mit Essigsäure erzielten bedeutend. Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der aus der Kunstseidefabrikation allgemein bekannten Weise. Selbstverständlich können zu beliebigen Zwecken geeignete Zusätze zur Spinnlösung wie auch zum Wasser des Fällbades gemacht werden. Beispielsweise sei die Zugabe von Aetzkalk zur Fällflüssigkeit erwähnt, um die Säure zu binden. Es wird z. B. eine [illegible]prozentige Auflösung von Zelluloseazetat in höchstkonzentrierter Ameisensäure mittels der bekannten Vorrichtungen in ein Bad aus reinem Wasser gespritzt, das durch zugegebenes Eis zweckmäßig kühl gehalten wird. Der Faden wird nach dem Verlassen des Bades auf einer Spule aufgenommen und dann in bekannter Weise weiterverarbeitet. S.

D. R. Patent 237 744 vom 19. VIII. 1910. Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden durch Hindurchführen der aus den Spinndüsen heraustretenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten. Bei der Herstellung künstlicher Fäden, namentlich beim Spinnen von Kunstseide, hat man besonders auf folgende Punkte zu achten: auf das Koagulieren bzw. Zersetzen der spinnbaren Flüssigkeit, das Fixieren der koagulierten Masse, die Bewahrung der Weichheit der fertigen Fäden und die Verhinderung des unbeabsichtigten Zusammenklebens der einzelnen Fäden. Diesen Anforderungen an den Spinnvorgang versuchte man bisher dadurch gerecht zu werden, daß man entweder alle Maßnahmen in einer Spinnflüssigkeit vor sich gehen ließ oder aber zum Spinnen namentlich der Kunstseide mehrere Bäder nacheinander benutzte. Nach der vorliegenden Erfindung soll hinsichtlich der vier genannten Punkte den jeweiligen Anforderungen vollständig entsprochen werden, ohne daß verschiedene Gefäße zur Aufnahme der anzuwendenden verschiedenen Flüssigkeiten benutzt werden. Die Erfindung besteht darin, daß neben der eigentlichen Fäll- oder Koagulierungsflüssigkeit eine nicht oder wenig damit mischbare zweite Flüssigkeit verwendet wird, vorzugsweise eine solche von anderem spezifischen Gewicht, so daß die beiden Flüssigkeiten übereinander geschichtet werden können. Die zweite Flüssigkeit muß gegen die Fadensubstanz indifferent und von solcher Beschaffenheit sein, daß sie auf den einzelnen Fäden eine Hülle erzeugt, durch die ein Zusammenkleben der Fäden verhindert wird, wie es sonst vor ihrer vollständigen Fixierung durch die vom Faden mitgerissene Fällflüssigkeit leicht eintritt. Es ist nämlich nicht möglich, die Fäden bis zu ihrer vollständigen Fixierung vollständig getrennt zu halten, weil diese Fixierung lange Zeit in Anspruch nimmt und andererseits das Durchführen der Fäden durch die Koagulierungsflüssigkeit mit großer Geschwindigkeit geschehen muß. Dagegen ist es gemäß vorliegender Erfindung leicht, die Fäden auf dem kurzen Wege durch die Koagulierungsflüssigkeit und die umhüllende indifferente Flüssigkeit vollkommen getrennt zu halten, während weiterhin die Hülle ein Zusammenkleben verhindert, auch wenn die Fixierung noch nicht beendet ist, so daß zu dieser Fixierung vollständig Zeit bleibt, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind. Man kann z. B. die Zellulose in einer wässerigen sauren Flüssigkeit ausscheiden und dann die gesponnenen Fäden in der Weise, daß sie sich nicht berühren, durch eine Flüssigkeit von anderem spezifischen Gewicht, z. B. Benzol, Oel, Oelsäure, Nitrobenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl., zur Weiterbehandlung hindurchführen. Die Schutzhülle kann dann nach vollständiger Beendigung der Fixierung durch geeignete Waschflüssigkeiten oder in anderer Weise entfernt werden. Die Anwendung verschiedener geschichteter oder in kommunizierenden Gefäßen befindlicher Flüssigkeiten ist bei der Herstellung von Kunstfäden zwar schon vorgeschlagen worden. Indessen handelte es sich dort um zwei nacheinander schnell wirkende Koagulierungsflüssigkeiten, bei denen in vielen Fällen wegen ihrer Mischbarkeit eine Schichtung praktisch übrigens kaum durchführbar sein dürfte, nicht aber, wie hier, um die Anwendung einer Schicht aus einer zweiten indifferenten umhüllenden Flüssigkeit, welche ein Zusammenkleben der noch nicht vollständig fixierten Fäden hindern soll. Auch insofern bei den bekannten Verfahren Olein verwendet wird, handelt es sich dabei nur um dessen Benutzung als langsam wirkende Koagulierungsflüssigkeit, auf deren Einwirkung noch eine Behandlung mit einer energisch wirkenden Fällflüssigkeit folgt, so daß eine Bildung einer Schutzhülle nicht eintreten kann, während bei vorliegendem Verfahren die Zersetzung des Ausgangsmaterials und die Ausscheidung der Zellulose im wesentlichen bereits beendet ist, wenn die Fäden in die Schicht aus Oel o. dgl. eintreten. Das Verfahren läßt sich vorteilhaft zum Verspinnen von Viskoselösungen in verdünnter Schwefelsäure benutzen. Es war bisher nicht möglich, brauchbare Kunstseide aus Viskoselösungen durch Spinnen in verdünnter Schwefelsäure ohne Zusätze zu erhalten. Nach vorliegendem Verfahren wird die Viskose in reiner verdünnter Schwefelsäure koaguliert. Dann werden die Einzelfäden beispielsweise durch obenauf schwimmende Oelsäure hindurchgeführt, worauf man sie einige Zeit sich selbst überläßt, wodurch sie vollständig fixiert werden, ohne daß die Einzelfäden aneinander kleben können. Das Oel oder die Oelsäure kann man dann beispielsweise durch Waschen mit einprozentiger Sodalösung oder mit einer lösend wirkenden organischen Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, entfernen. Man erhält so ein Produkt, welches dem bisher hergestellten überlegen ist. S.

Belgisches Patent [illegible]539/1910. J. Haddone in Ostende, [illegible]. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fäden aus Zellulose. Die zu verspinnende Flüssigkeit wird jedem Spinnkopf gesondert zugeführt, sie gelangt in ein geschlossenes Gefäß und durch ein Filter unter konstantem Druck zu dem Spinnkopf. Unter dem Spinnkopf ist ein offener Trichter angebracht, dem die Fällflüssigkeit durch ein Rohr von oben her zugeführt wird; überschüssige Fällflüssigkeit wird durch ein ebenfalls am oberen Rande des Trichters angeordnetes Rohr abgeleitet. Die Fäden gelangen über Leitwalzen durch verschiedene Bäder, in denen die Koagulierung vollendet wird und die Fäden gewaschen werden. Eine im letzten Bade angebrachte Walze hält die Fäden gespannt. Da die Zelluloselösung nur unter dem Druck einer gleichbleibenden Flüssigkeitssäule steht, erfolgt die Fadenbildung sehr regelmäßig. S.

Belgisches Patent 1126/1911. Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet in Besançon. Verbesserung in der Behandlung von Zelluloselösungen. Bekanntlich muß die Viskose (das Doppelxanthogenat von Zellulose und einer Base, besonders Natron) einen Reifungsprozeß durchmachen, der darin besteht, daß das Xanthogenat eine gewisse Zeit sich selbst überlassen wird, deren Länge sich nach der Temperatur richtet. Dieses Reifenlassen ist praktisch schwer durchführbar, besonders macht die genaue Innehaltung einer bestimmten Temperatur Schwierigkeiten. Diese Nachteile sollen durch das vorliegende Verfahren beseitigt werden, welches direkt eine Xanthatlösung liefert, die auf die gewünschten Produkte, besonders Textilfäden, verarbeitet werden kann. Es besteht darin, daß auf chemischem Wege die sofortige Umwandlung durch einen physikalischen Prozeß erfolgt, der je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch verläuft. Sobald das Xanthogenat nach der üblichen Weise dargestellt ist, wird ihm eine kleine Menge eines Koagulierungsmittels zugesetzt, aber so, daß keine Fällung eintritt. Anorganische oder organische Koagulierungsmittel sind verwendbar; Ammoniaksalze bieten den Vorteil, daß sie in der Lösung freies Ammoniak entwickeln, wovon etwas entweicht. Es wird z. B. einer Viskoselösung, die etwa [illegible]% Natron enthält, in einem Mischapparat bei gewöhnlicher Temperatur eine wässerige Lösung von Ammoniumsulfat zugesetzt, und zwar soviel, daß etwa 3% dieses Salzes vorhanden sind. Die Umwandlung des Xanthats in das Produkt $C_{12}H_{19}O_{9} . CS_2Na$ ist in 15—20 Minuten vollendet. Die Behandlung kann im Vakuum ausgeführt werden, das Ammoniak entweicht dann leichter und es bilden sich keine Blasen. S.

Französisches Patent 426436. Chemische Fabrik von Heyden Aktien-Gesellschaft. Neues Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und anderer geformter Produkte aus Fettsäureestern der Zellulose. Die Erfindung besteht in der Herstellung dehnbarer Fäden aus Zelluloseazetat und anderen Zellulosefettsäureestern, die in der Weise erfolgt, daß man in das Fällbad Azidylzelluloselösungen eintreten läßt, die bereits Fällmittel enthalten und sich daher nahe dem Fällungspunkte befinden. Das Fällmittel dringt ziemlich rasch in den ausgefällten Faden ein, was das Abziehen des Fadens ohne Fadenbruch erleichtert. Die erhaltenen Fäden kleben nicht zusammen. Verwendet man dieselben Azidylzelluloselösungen ohne Zusatz von Koagulierungsflüssigkeit, so erhält man keine brauchbaren Fäden, weil das Fällmittel beim Durchgange der Fäden durch das Fällbad nicht schnell genug in sie eindringen kann. Es bildet sich auf den Faden eine äußere koagulierte Schicht, die das vollständige Durchdringen der Fällflüssigkeit verhindert. Es bleibt so in dem Faden ein flüssiger Kern, der nicht nur häufige Fadenbrüche veranlaßt, sondern auch die einzelnen Fäden und [illegible] untereinander verklebt. Als Fällungsflüssigkeiten können Flüssigkeiten benutzt werden, die die azidylierte Zellulose nicht auflösen und sich mit dem verwendeten Lösungsmittel mischen, z. B. Wasser, wässerige Lösungen von Basen und Salzen, Alkohole, verdünnte organische oder anorganische Säuren, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe usw. oder ge-

Digitized by Google

rigurte Gemische dieser Stoffe. Ausgenommen sind Stoffe, welche die Azidylcellulose zerstören. Hat man als Lösungsmittel Essigsäure oder Ameisensäure verwendet, so nimmt man als Zusatz Wasser oder wässerige Lösungen, hat man Chloroform, Azeton oder dergl. genommen, so setzt man Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. m. zu. Das Fällungsmittel wird den Lösungen der Azidylcellulose oder den beim Azidylieren erhaltenen Lösungen von Gemischen verschiedener Azidylcellulosen zugesetzt. Die besten Resultate werden erhalten mit einer 45—59% Essigsäure enthaltenden Azetylcellulose, die niedriger azetyliert ist als einer Triazetylcellulose entspricht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Russisches Patent Nr. 13601/1909. Victor Seddin in Riga (Rußland). Herstellung einer festen plastischen Masse aus Milchquark. Milchquark wird mit kaltem Wasser zu einer Paste verrührt, gefärbt, auf 100° C erhitzt, einem Druck von 5 kg pro qcm ausgesetzt und nach dem Formen in Formalin getaucht. K.

Britisches Patent Nr. 4401/1910. [illegible] Limited in [illegible] (Engl.). Herstellung einer neuen [illegible] Zelluloid und Schellack geeigneten Masse. Gelatine oder dgl. wird mit einer Fettsäure, einem viskosen Öl, einem vegetabilischen Gummi (Guttapercha) und eventuell einem harzigen Petroleumrückstand gemischt. K.

Britisches Patent Nr. 10794/1916. William [illegible] Lindsay in New York. Verfahren zur Herstellung einer Masse. Man erhält eine feste, zelluloidersetzende, aber nicht brennbare Masse, wenn man Azetylcellulose mit einer Lösung von Triphenylphosphat in Azeton in Gegenwart von Chloroform, Aethylazetat, Azetylentetrachlorid oder Mischungen dieser behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 11576/1916. James Turner in [illegible]. Verfahren zur Behandlung von Rohkautschuk. Zwecks Reinigung des Rohkautschuks wird dieser in Stückform in heiße Alkalilösung und sodann in eine warme Antimon-, Ammon- oder Gerbsäure-Salzlösung im Vakuum eingetaucht, gewaschen, mit Toluol behandelt, gewalzt und in gewalztem und an der Luft getrocknetem Zustande mit Phenol- oder Kresoldämpfen behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 18497/1916. William [illegible] in [illegible]. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk. Man vulkanisiert Kautschuk unter Zusatz von Schwefel und Kieselgur u. dgl. K.

Britisches Patent Nr. 491/1911 und französisches Patent Nr. 414846. Hide [illegible] Co. Herstellung von Kunstleder oder Lederersatz. Man mischt Lederfasern ein Gemisch der durch die Tonerdesalze aus einer alkalischen Lederlösung gewonnenen Niederschlägen zu und fügt eventuell ein Chromsalz bei. K.

Britisches Patent Nr. 7735/1911. Robert John Caldwell in Southampton und [illegible] Limited in Westminster. Verfahren zur Herstellung einer elastischen, porösen, schwammigen oder schwammartigen Masse. Eine wässerige Glyzerin-Gelatinelösung wird in einem heizbaren Gefäß unter Erhitzen und unter Sauerstoff-Stickstoffeinleiten und in Gegenwart eines Härtungsmittels (z. B. Pyrogallol) zu Schaum geschlagen. K.

Französisches Patent Nr. 18133 (Zusatz zu Patent Nr. 427113). [illegible]. Herstellung einer [illegible] Masse. Kaseinpulver wird mit wenig Wasser vermischt und bei hoher Temperatur gepreßt. K.

Französisches Patent Nr. 13759 (Zusatz zu Patent Nr. 419840). François Reynaud. Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt Terpentinöl von Kautschuk absorbieren und taucht die erhaltene Masse in verdünnte (66° Bé in 5 Volumteilen Wasser) Schwefelsäure, läßt sie in letzterer 12—24 Stunden liegen, unterwirft sie dann noch und noch der Einwirkung immer stärkerer Schwefelsäure. Auf diese Weise wird das Terpentinöl allmählich in eine elastische Masse übergeführt, die als Kautschukersatz dient. K.

Französisches Patent Nr. 425204. Société Anonyme Française de Chimie Industrielle. Verfahren zur Umbildung [illegible] Eiweißstoffe in verarbeitbare plastische Massen. Man mischt getrocknetes Eiweiß und ein Bindemittel mit einem Farbstoff oder ölartige Substanz, fügt ein Antiseptikum hinzu und taucht die Masse endlich in eine Formaldehydlösung. K.

Französisches Patent Nr. 426151. André Lafitte. Verfahren zur Verhinderung der Koagulierung von Pflanzenmilchsäften. Zu diesem Zwecke füllt man die Transportbehälter vollkommen mit den Säften, um jeden Stoß der Flüssigkeiten gegen die Wandungen und ihre Berührung mit der Luft auszuschließen. K.

Französisches Patent Nr. 426457. Henry Dubosc. Reinigung entschwefelten und regenerierten Kautschuks oder anderer in Kohlenwasserstoffen löslicher Stoffe und Gummen. Man löst die zu reinigenden Stoffe in Benzol, Toluol, Xylol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Terpenkohlenwasserstoffen oder dgl. und unterwirft die Lösung der Dialyse. Auf diese Weise kann man auch Kautschuk vom Schwefel [illegible]. K.

Französisches Patent Nr. 426568. [illegible]. Herstellung eines [illegible] und elastischen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd. Als Kondensationsmittel dient Ammoniak und die Reaktion läßt man in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und eventuell Schwefelkohlenstoff vor sich gehen. Das dabei erhaltene Produkt wird einem Druck von 100 Atm unterworfen und auf über 130° erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 426871. Compagnie Générale de Phonographes, Cinématographes et Appareils de Précision. Phonographenplatten. Man mischt Bariumsulfat (5 Teile), Kohlen-Schiefer (4 Teile), Gummilack (9 Teile), Harz ([illegible] 13 Teile) und gefärbte Baumwollfäden von 1—4 mm Länge (4½ Teile), erwärmt das Gemisch und formt Scheiben daraus. K.

Französisches Patent Nr. 421612. William [illegible] Callender. Herstellung von Fermenten oder anderen [illegible] Substanzen oder Präparationen zur [illegible]. Das Enzym wird dadurch erhalten, daß man zu Milchsaft ein proteolytisches Enzym (z. B. Bromelin) zusetzt, Luft oder Sauerstoff durch das Gemisch strömen läßt, den Niederschlag abfiltriert und das Kautschukferment (durch Alkohol) fällt. Dieses Ferment vermag Harze, Harzlacke, Teer und Terpene in Kautschuk überzuführen. K.

Französisches Patent Nr. 427173. Albert [illegible]. Verfahren zur Beseitigung der Begleitstoffe von Rohkautschuk. Der Rohkautschuk wird mehrere Stunden lang bei 80—100° der Einwirkung eines eventuell alkalisch gemachten Phenol- oder Kresolbades ausgesetzt, worauf er ausgewaschen wird. K.

Österreichisches Patent Nr. 47478. Königl. Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr. Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Preßbernstein. Kleinen, durch mehrmaliges Schlämmen in Laugen und wässerigen Salzlösungen von verschiedenem, spezifischen Gewicht sorgfältig gereinigten Rohbernsteinstücken werden vor dem Pressen Farbstoffe zugesetzt. K.

Österreichisches Patent Nr. 47889. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Azetylcelluloselösungen und zelluloidartiger Massen aus denselben. Azetylcellulosen werden in der Wärme in Gemischen von Flüssigkeiten aufgelöst, die einzeln keine Lösungsmittel für Azetylcellulosen sind, z. B. Methylalkohol und Benzol, deren Homologe und Derivate. Man kann dabei das [illegible] Flüssigkeitsgemisch gleichzeitig mit eigentlichen Lösungsmitteln der Azetylcellulose verwenden oder diese den Lösungen der letzteren hinzufügen. Zwecks Herstellung zelluloidartiger Stoffe nimmt man die Lösung der Azetylcellulosen bei Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln vor oder setzt solche den ersteren zu. K.

Österreichisches Patent Nr. 48248. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von kautschukartigen Substanzen. β,γ-Dimethyl-α,γ-butadien wird durch Erwärmen für sich allein oder zweckmäßig unter Zusatz von Verdünnungsmitteln leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten in eine kautschukartige Substanz umgewandelt. Alkalien (alkoholische Alkali- oder Erdalkalilösungen) polymerisieren die genannte Substanz in wesentlich besserer Ausbeute und unter Gewinnung eines reineren Produktes. K.

Österreichisches Patent Nr. 48428. Ferdinand [illegible] in Villach, [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer [illegible] Masse. Gemenge von Leim oder Gelatine mit Glyzerin und Formaldehyd, Tannin oder dgl. werden mit einer löslichen Aluminiumverbindung mit Ausnahme des Azetats ohne Beimischung eines Bleisalzes vor oder gleichzeitig mit den andern Fällungsmitteln versetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 49763. Dr. Myron Wilderman in London. Verfahren zur Herstellung eines [illegible] Ebonits. 60 Gewichtsteile Kautschuk werden mit 7 Gewichtsteilen Schwefel und inerten chlor-, säure- und alkalibeständigen Stoffen gemischt und das Gemisch stärker als sonst üblich vulkanisiert. Zweckmäßig verwendet man Graphit als beständigen Zusatz. K.

Schweizerisches Patent Nr. 44979. [illegible] in Berlin. Verfahren zur Herstellung von [illegible] Gegenständen. [illegible], zerkleinerte, an der Luft getrocknete und mit Wasser gesättigte Stoffe wie Torf, Torfmoos oder Holzmehl werden mit einem Klebstoff derart gemischt, daß dieser die Teilchen umhüllt, aber infolge des vorhandenen Wassers nicht aufgesaugt wird, worauf die Masse zu Gegenständen geformt wird. Zweckmäßig verwendet man hierzu einen [illegible] Klebstoff. K.

Amerikanisches Patent Nr. 982167. Jacques Edwin Brandenberger in Thaon les Vosges. Geschichteter Körper aus Zellulosefilms. Zellulosefilms werden gefirnißt und die Vertiefungen mit Kautschuk, Harz oder Guttapercha eventuell im Gemisch mit Leinöl ausgefüllt und sodann mit einer Unterlage versehen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 984240. James C. [illegible] in Colorado Springs (Col.). Verfahren zum Behandeln von Elaterit. Elaterit wird zerkleinert, mit einem flüssigen Brennstoff gemischt, das Gemisch an der Luft verbrannt, geschmolzen und sodann abkühlen gelassen. Das so erhaltene Produkt soll Kautschuk ersetzen. K.

Digitized by Google

Amerikanisches Patent Nr. 988 449. Kokichi Mikimoto in Toba (Japan). Verfahren zur Behandlung von Austern oder anderen Mollusken. In den Mantel der Auster wird Quecksilber eingebracht, letzteres wird während des Wachsens der Austern von einer Haut umgeben und es bildet sich dabei Perlmutter. K.

Amerikanisches Patent Nr. 990 261. Christopher Joseph Healy in Brooklyn. Verfahren zur Herstellung dünner durchscheinender Schichten. Man löst eine harzige Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel, gibt ein Öl und einen Teerfarbstoff zu, worauf man die Lösung auf einer sauren Lösung ausbreitet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 991 223. Frank Miland in Scottdale (Pennsylv.). Masse. Die Masse besteht aus reinem Petroleum, gepulvertem oder gekörntem Kalk, chilenischem Nitrat, Harz, Stearin, reinem Wasser, Benzin und Alkohol. Die Masse eignet sich gut zum Feueranzünden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 992 425. William Haydn Hyatt in Croydon (Engl.). Herstellung von [illegible] aus Kreide und Holzöl. Die Ölmasse wird in einem Gefäß nach Evakuierung des letzteren unter Druck erhitzt und endlich in Formen gepreßt, wobei die Vakuumpumpe in Tätigkeit gehalten wird. K.

Amerikanisches Patent Nr. 993 495. William W. Wildman und James Crilly in Akron (Ohio). Verfahren zur Behandlung von gewebehaltigem Kautschuk. Man kocht zunächst die Altgummi in saurer Lösung bei Atmosphärendruck, bis das darin befindliche Gewebe daraus entfernt ist, wäscht die Säure aus, kocht den Gummi erst in schwacher und dann unter Druck in stärkerer kaustischer Lauge. K.

Wirtschaftliche Rundschau

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland

Tarifnummer 336. **Glimmer (Farbe).** Zollsatz 20 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Glimmer bezeichnete Ware ist ein gelblichgraues, etwas glänzendes Pulver. Nach dem Gutachten des Amtschemikers besteht sie aus fein gemahlenen Kaliglimmerstückchen (Streusilber), denen 7% Stärke als Bindemittel zugesetzt sind. Die zum Bedrucken von Tapeten dienende Ware ist — ohne Rücksicht darauf, ob sie in Aufmachungen für den Einzelverkauf eingeht oder nicht — als nicht besonders genannte zubereitete Farbe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Farben" Ziffer 3 und 4. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika. — Die Kaiserliche Technische Prüfungsstelle hat auf die Frage, ob die Ware wegen des Zusatzes von Mehl zu den nicht besonders genannten zubereiteten Farben der Tarifnummer 336 zu rechnen ist oder ob sich der Mehlzusatz lediglich als ein Stärkungsmittel kennzeichnet, folgendes Gutachten abgegeben: die Untersuchung der zugehörigen Probe hat die Ergebnisse der früheren Prüfung im wesentlichen bestätigt. Das Pulver besteht in der Hauptsache aus gemahlenem Glimmer, der einen Zusatz eines stärkehaltigen Bindemittels erhalten hat. Der Gehalt an Stärke ist dabei zu 3,4% — berechnet als reine, wasserfreie Stärke — festgestellt worden. Dagegen ließ die Bestimmung der feuerbeständigen unverbrennlichen Bestandteile auf einen Gesamtgehalt an organischen Bestandteilen — einschließlich etwa vorhandenen freien und gebundenen Wassers — von 10,2% schließen. Darin sind, wie eine Stickstoffbestimmung erkennen ließ, außer der Stärke auch etwa 0,6% eiweißartige Stoffe enthalten. Wurde die Ware mit etwa der zehnfachen Menge Wassers eine halbe Stunde lang erhitzt und hierauf auf Papier und Glas aufgestrichen, so bildete sich nach dem Trocknen ein festhaftender Überzug auf der Unterlage, ebenso aber auch schon beim Anrühren mit kaltem Wasser. Da dies Verhalten auf einen schon in der Kälte löslichen Klebstoff schließen ließ, die Gegenwart von Zucker, Dextrin, Leim und arabischem Gummi aber durch das Ergebnis besonderer Versuche ausgeschlossen wurde, so war die Anwesenheit eines Pflanzenschleims wahrscheinlich, und wurde auch durch die entsprechenden Prüfungen bestätigt. In Verbindung mit der mikroskopisch erkennbaren Form und Größe der Stärkekörner ist nach diesem Befund ein Zusatz von etwa 6 bis 10% Tragant oder von einem ähnlichen Pflanzenschleim anzunehmen. Andere mineralische oder organische Farbstoffe sind neben dem Glimmerpulver nicht nachzuweisen gewesen. Über die Art der Verwendung als Tapetendruckfarbe teilt der Fragesteller mit, daß das Pulver mit der vierfachen Menge kalten Wassers unter Zusatz von „Kartoffelleim" als Bindemittel ohne Anwendung von Wärme angerührt wird. Dementsprechend wird nach dem Ergebnisse der Untersuchung die Auskunft in ihrem Endergebnis für zutreffend gehalten, da die Farbe nach Anrühren mit kaltem Wasser unmittelbar zum Überziehen von Papier und anderen Stoffen verwendbar ist. Ob bei der Arbeitsweise des Fragestellers die Eigenschaften der Ware völlig ausgenutzt oder ob von ihm noch weitere Bindemittel verwendet werden, kann dabei unberücksichtigt bleiben. Als Streckungs- oder Verdickungsmittel oder als Schönungsmittel sind die gefundenen Zusätze nicht anzusehen.

Tarifnummer 432 und 518. **Imprägnierte Wollstoffe und daraus hergestellte Regenmäntel.** Zollsätze vertragsmäßig 150 Mk. und 350 Mk. für einen Doppelzentner. Die als imprägnierter Wollstoff bezeichnete Ware stellt sich dar als ein köperbindiges gefärbtes Gewebe, das in der Kette aus Wolle und im Schuß aus Baumwolle besteht. Das Gewebe ist nicht mit Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid oder diesen ähnlichen Stoffen getränkt oder überstrichen, sondern mit einem nicht näher bestimmten Stoff imprägniert. Es ist im Sinne des ersten Satzes der Anmerkung zu 7d des Stichwortes „Gewebe" im Warenverzeichnisse nicht vollkommen wasserdicht, da aufgebrachtes und mit den Fingern verriebenes Wasser durch den Gewebekörper hindurchtritt. Auch dringt, wenn man das Gewebe straff über ein zum größten Teil mit Wasser gefülltes Trinkglas ausspannt und sodann mit einem kräftigen Schwung der Hand das Wasser herauszuschleudern versucht, eine ganze Anzahl von Wassertropfen perlförmig durch das Gewebe. Das Gewebe kennzeichnet sich somit als ein anderweit nicht genanntes unter die Tarifnummer 432 fallendes Gewebe aus Wolle, gemischt mit Baumwolle und ist bei einem Flächengewicht von mehr als 200 bis 400 g auf ein Quadratmeter Gewebefläche dem Zollsatze von vertragsmäßig 150 Mk. für einen Doppelzentner zu unterwerfen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Gewebe", Ziffer 2. Die in England hergestellte Ware soll nicht als solche zur Einfuhr gelangen, sondern es sollen daraus in Holland Regenmäntel für Herren und Damen gefertigt und diese dann eingeführt werden. Derartige Mäntel sind als anderweit nicht genannte Kleider aus Gespinstwaren aus Wolle, gemischt mit pflanzlichen Spinnstoffen, nach der Tarifnummer 518 mit 350 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Kleider" Ziffer 2b. Da bei dem vorstehend besprochenen Gewebe ein Zweifelsfall hinsichtlich der Wasserdichtigkeit nicht vorliegt, der Nachweis der Wasserdurchlässigkeit sich vielmehr in einfacher Weise führen läßt, so kommt die im zweiten Satze der Anmerkung zu 7d des Stichwortes „Gewebe" im Warenverzeichnisse vorgesehene Wasserdruckprobe für die Zollbehandlung der Ware nicht in Betracht.

Tarifnummer 506. **Zollbehandlung von Pantine-Ledertuch.** Nach der Anzeige eines Reichsbevollmächtigten für Zölle und Steuern wird aus England (Manchester) unter der Bezeichnung Pantine-Ledertuch ein mit Zellhorn überzogenes baumwollenes Gewebe eingeführt, das nach der Tarifnummer 506 mit 90 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Gewebe" Ziffer 7 und Anleitung für die Zollabfertigung Teil III, 1416. Dieses Gewebe soll einer Mitteilung aus Handelskreisen zufolge von einigen Zollstellen unzutreffend nach der Tarifnummer 505 mit 30 Mk. für einen Doppelzentner abgelassen werden.

Tarifnummer 97. **Galipot.** Zollfrei. Eine bröckelige, knetbare, klebende Masse von weißlicher Farbe, deren chemische Untersuchung folgendes Ergebnis hatte: 13,3% flüchtige Stoffe (Terpentinöl usw.), 114 Säurezahl, 143 Verseifungszahl, 22% Unverseifbares, 0,1% Mineralstoffe. Hiernach liegt ein rohes natürliches Terpentinharz vor. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Harze" Ziffer 3. Die Ware soll als Zusatz bei der Herstellung eines synthetischen Terpentinöls Verwendung finden. Herstellungsländer Frankreich und Amerika.

Tarifnummer 147. **Gummeline (Brillantine).** Zollsatz 18 Mk. für einen Doppelzentner. Die in Blechdosen mit Druckdeckel verpackte, von dem Anmelder als Gummeline, in den Fakturen des Versenders als Brillantine bezeichnete Ware stellt eine weiche, zähe, kleisterartige Masse von starker Klebekraft und muffigem Geruche dar. Der muffige Geruch rührt von Schimmelpilzbildung her und weicht beim Auswaschen mit Wasser einem dextrinartigen Geruch. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung besteht die Ware, die beim Verrühren mit Wasser eine milchige Flüssigkeit, beim Erhitzen mit Wasser eine fast klare Lösung ergibt, in der Hauptsache aus mit Wasser angerührtem Dextrin und enthält daneben Baryumchlorid, verkleisterte Stärke und in Weingeist lösliche, nicht näher bestimmbare Abbauerzeugnisse der Stärke. Die quantitative Analyse ergab: 21,24% Wasser, 3,9% Baryumchlorid, 53,19% Dextrin, 17,62% Rest (verkleisterte Stärke, in Weingeist lösliche Umwandlungserzeugnisse der Stärke und Verunreinigungen). Hiernach ist die Ware als Dextrin (Stärkegummi) zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Dextrin" und Vorbemerkung 1. Die mit Wasser verdünnte Ware soll dem darin gebadeten Näh- und Binderiemen-Leder eine erhöhte Geschmeidigkeit verleihen. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 617. **Satinite.** Zollfrei. Ein weißes, feinkörniges Pulver ohne Geruch und Geschmack. Nach der chemischen Untersuchung besteht es zu 21,0% aus Wasser, zu 31,9% aus Kalk und zu 45,3% aus Schwefelsäure, entsprechend 98,1% kristallisierten Kalks. Daneben wurden an Verunreinigungen geringe Mengen von Silikat, Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia und Chlor nachgewiesen. Die verhältnismäßig große Reinheit der Ware läßt darauf schließen, daß ein künstlicher schwefelsaurer Kalk vorliegt. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Kalkstein" Ziffer 4. Die Ware soll zur Appreturbereitung und Papierbeschwerung Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 12. **Weiße Lupinen.** Zollsatz 2,50 Mk., vertragsmäßig 1,50 Mk. für einen Doppelzentner. Trockene (reife) Samen der weißen Lupine (lupinus albus), ungefähr 1 cm lang und breit sowie 0,5 cm dick, kreisförmig bis stumpf viereckig, in den beiden Seitenflächen in der Mitte etwas eingesenkt vertieft, von gelblichem oder schwach fleischfarbig-weißlichem Aussehen. Die Ware soll zur Herstellung von Kaffee-Ersatzstoff Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Digitized by Google

Tarifnummer 334. **Künstlicher Moschus (Fabrikationsrückstände).** Zollsatz 80 Mk. für einen Doppelzentner. Die als „Fabrikationsrückstände, verharztes chemisches Produkt" bezeichnete, in einer krümeligen, trüben, wasserhaltigen und ziemlich zähflüssigen bräunlichen Masse bestehende Ware, welche nach einer Auskunft im Jahre 1908 der Tarifnummer 31[illegible] zugewiesen war, ist nach einer erneut vorgenommenen Untersuchung als ein künstlichen Moschus enthaltendes Abfallerzeugnis der chemischen Industrie anzusehen. Demzufolge ist die Auskunft dahin geändert worden, daß die Ware gleich dem daraus erzielten Moschus nach der Tarifnummer 334 mit 80 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Moschus" Absatz 2. Die Ware soll angeblich bei der Herstellung von Seifen, Parfümerien und ähnlichen Stoffen Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz. Nach dem Ergebnis einer neuerdings von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Prüfung besitzt die Ware einen erheblichen Gehalt an künstlichem Moschus und eignet sich zur Moschusgewinnung.

Tarifnummer [illegible]. **Kaselabpulver.** Zollsatz [illegible] Mk. für einen Doppelzentner. Der Kaselabpulver ist ein [illegible] Pulver und stark salzig [illegible], ist in Papier verpackt und nebst einem kleinen Druckblatt und Gebrauchsanweisung über Käselabtabletten und Käselabpulver in mit Papier umklebten Blechbüchsen verschlossen. Es wird [illegible] auf den Wirkungswert [illegible] verwendet, enthält etwa 93% anorganische Stoffe, in der Hauptsache aus Kochsalz bestehend, und ist in Wasser fast vollständig löslich. Kleine ungelöst bleibende Teilchen rühren augenscheinlich von [illegible] des Kälbermagens her. Die Ware ist als eingedickter nicht äther- oder weingeisthaltiger Auszug zum Gewerbegebrauche (Labextrakt) zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Auszüge" Ziffer 2b und Anmerkung 1 sowie Anleitung für die Zollabfertigung Teil III [illegible], Absatz 6. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 621. **Feilenhefte aus Kunstholz.** Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Feilenheft bezeichnete Probe ist ein etwa 12 cm langer runder Werkzeuggriff, der in der Mitte eingebuchtet, am oberen Ende abgerundet und am unteren (Heftende) mit einem eisernen Ring eingefaßt ist. Das Stück besteht aus künstlichem Holze, ist in der Masse geformt (gepreßt) und danach gefräst (bearbeitet). Waren aus künstlichem Holze werden wie die gleichartigen Waren aus natürlichem Holze behandelt. Die Verbindung mit dem Eisenring übt auf die Verzollung von groben Holzwaren keinen Einfluß aus. Hiernach sind die Feilenhefte als bearbeitete Werkzeugstiele aus Holz zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Werkzeugstiele" Ziffer 2 und Stichwort „Holzwaren" Anmerkungen 1 bis 3. Herstellungsland ist Oesterreich. Nach dem hierunter abgedruckten Gutachten der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle sind gegen die Zollbehandlung der vorbeschriebenen Feilenhefte als Werkzeugstiele aus künstlichem Holze Bedenken nicht zu erheben. „Die Masse, aus welcher der zur Prüfung übersandte Feilenheft gefertigt ist, besteht aus mechanisch fein zerkleinertem Holz und einem Bindemittel (Stärke). Gespinstfasern oder durch chemische Behandlung aus Holz hergestellter Zellstoff waren nicht nachzuweisen. Der Aschengehalt der Masse wurde zu 3,7% ermittelt, ist demnach so gering, daß eine Tarifierung der Ware als Formerarbeit aus Steinpappmasse, d. h. aus einer mit mineralischen Stoffen, z. B. Zement, Kreide, Ton, Barytweiß, vermischten Papiermasse nicht in Frage kommen kann. Ob die Ware aus Kunstholz oder aus Hartpapiermasse gefertigt ist, läßt sich auf Grund des Untersuchungsbefundes nicht mit Sicherheit entscheiden. Beide Rohstoffe können eine durchaus gleichartige Zusammensetzung besitzen. Während das fein vermahlene, mit Bindemitteln verarbeitete Holz ganz allgemein als Kunstholz anzusehen ist — vergleiche Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Kunstholz" — würde der Holzschliff, d. h. das durch Schleifen auf den in der Papierindustrie verwendeten Maschinen zerkleinerte Holz, auch ohne weitere Zubereitung durch Kochen, Bleichen oder andere chemische Behandlung zu den Papierrohmassen gehören, die daraus hergestellten Gegenstände wären also zu den Holzpapierwaren zu rechnen. Ob nun aber in einer Probe Holzschliff oder in anderer Weise zerkleinertes Holz vorliegt, wird sich in der Regel nicht mehr feststellen lassen. Da sich aus der Art und Beschaffenheit der angewendeten Binde- oder Imprägniermittel ebenfalls keine allgemeinen Unterscheidungsmerkmale werden ableiten lassen, bleibt nur übrig, die aus fein zerkleinertem Holz und einem Bindemittel geformten Waren in allen Fällen, in denen sie ihrer Zweckbestimmung und äußeren Beschaffenheit nach einen Ersatz für Holzwaren darstellen, als Kunstholz zu verzollen, sofern die Untersuchung der Probe nicht den Beweis dafür erbringt, daß besondere zubereitete Papiermassen bei ihrer Herstellung Verwendung gefunden haben."

Tarifnummer 639. **[illegible] Xyloglasfeilenhefte.** Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die Proben stellen 15 bis 17 cm lange, gedrechselte, runde, am oberen Ende abgerundete und am unteren (Heftende) mit einem eisernen Ringe eingefaßte, mit einem zur Aufnahme des Werkzeuges bestimmten Loche versehene Werkzeugstiele dar, die aus künstlichem Holze bestehen, das in der Masse geformt (gepreßt) ist. Die Stiele (Hefte) sind nachträglich mit einem [illegible] Lacküberzuge versehen worden. Waren aus künstlichem Holze (vorliegend Holzmehl und Wasserglas) sind wie die gleichartigen Waren aus natürlichem Holze zu verzollen. Die Verbindung mit dem Eisenring bleibt auf die Verzollung ohne Einfluß. Infolge des Lacküberzuges sind die Waren als bearbeitet anzusehen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Werkzeugstiele" Ziffer 2 und Stichwort „Holzwaren" Anmerkungen 1 bis 3. In rohem, unbearbeitetem (unlackiertem) Zustand würden diese Waren nach der Tarifnummer 620 mit 6 Mk., vertragsmäßig 1 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen sein. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Werkzeugstiele" Ziffer 1 Absatz 2. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer [illegible] und 650. **Ungebleichte Natron-Zellulose.** Zollsatz [illegible] Mk., vertragsmäßig 3 Mk., oder 3 Mk., vertragsmäßig 1,21 Mk. für einen Doppelzentner. Halbzeug aus chemisch bereitetem Holzstoff (Zellstoff, Zellulose) in etwa 1 mm dicken, trockenen papierartigen Bogen zur Papierherstellung oder zur Verwendung als Packpapier. Die Bogen zeigen auf einer Seite ein gewebeartiges Muster, das jedoch bei der Herstellung des Papiers entstanden ist und daher auf die Verzollung ohne Einfluß bleibt. Die Ware ist nach der Tarifnummer 655 mit [illegible] Mk., vertragsmäßig 3 Mk. oder nach der Tarifnummer 650 mit 3 Mk., vertragsmäßig 1,21 Mk. zu verzollen. Die Verzollung nach der Tarifnummer 650 ist davon abhängig, daß die Ware vorher mittels Durchlochung oder in anderer Weise zur Verwendung als Papier unbrauchbar gemacht wird. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Halbzeug" Ziffer 2b und Anmerkung 1 sowie Stichwort „Papier" Ziffer 3 und Anmerkung zu Ziffer 3, Absatz 2. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 239. **Terpenol (Ersatz für Terpentinöl).** Zollsatz 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Terpenol (Ersatz für Terpentin) bezeichnete Ware ist eine fast farblose, nach Kienöl riechende Flüssigkeit. Die chemische Untersuchung der Ware ergab folgende Werte: spezifisches Gewicht bei 15° C = 0,8156, spezifische Drehung 1,25, Refraktion bei 1[illegible] bis 1[illegible]° C = 35,60. [illegible] ccm erfordern zur Entfärbung 1,6 ccm Bromlösung. Die Herzfeldsche Reaktion auf Kienöl ist positiv. Aetzkali wird gebräunt. Das Erzeugnis, das bei 112° C zu sieden beginnt, zeigt bei der fraktionierten Destillation folgendes Verhalten:

Siedegrenze	Refraktion bei 11 bis 16° C.
112° bis 153,5° C.	11,2°
153,5° „ 161 ° „	19 °
161 ° „ 165 ° „	21 °
165 ° „ 169,0° „	27,3°
169,5° „ 173,0° „	30,7°
173,7° „ 179 ° „	31,0°
179 ° „ 184 ° „	38,7°
18[illegible] ° „ 190,5° „	[illegible]
[illegible] „ [illegible] „	[illegible]
197,[illegible] „ 206 ° „	31 °
Rückstand	[illegible]

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure im vorgeschriebenen Apparat (Anleitung für die Zollabfertigung, Teil III 35, Ziffer 2) blieben 4 ccm = 80% unverändert. Hiernach liegt eine aus Mineralöl mit Zusatz geringer Mengen von Kienöl bestehende Ware vor, die als Patentterpentinöl zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Patentterpentinöl". Die Ware soll als Ersatz für Terpentinöl zur Verdünnung von Farbstoffen und zu Reinigungszwecken Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 390. **Lecithin.** Zollfrei. Die als Lecithin, auch Lécithine de l'Oeuf oder Lécithine Poulenc pure bezeichnete Ware stellt eine braune knetbare Masse dar, welche nach der Angabe der Fragestellerin ein aus dem Eigelb gewonnenes Lecithin darstellt und zur Herstellung von Nähr- und Kräftigungsmitteln als Zusatz zu Schokolade usw. sowie für therapeutische Zwecke der allgemeinen Verwendung dienen soll. Sie wird in Glasbüchsen von 1 g bis 1 kg, in Steinkrügen oder dergleichen nur an Fabrikanten oder Apotheker zur Weiterverarbeitung geliefert. Nach der makroskopischen und chemischen Untersuchung liegt Lecithin vor. Für das Vorhandensein anderer Bestandteile hat die Untersuchung keinen Anhalt gegeben. Lecithin ist ein phosphorhaltiger Körper, der im Tier- und Pflanzenorganismus weit verbreitet vorkommt. Es wird auf chemischem Wege hauptsächlich aus Eidottern gewonnen. Als Nährmittel kann es nach dem Gutachten des Medizinalamts in Hamburg nicht angesehen werden. Es charakterisiert sich vielmehr, da es nicht in Aufmachungen für den unmittelbaren Heilgebrauch eingeht, als ein anderweit nicht genanntes oder inbegriffenes chemisches Erzeugnis. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Chemische Erzeugnisse". Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 504. **Taschenstoff (Wachstuch mit glatter Oberfläche).** Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Taschenstoff bezeichnete Ware besteht in einem Baumwollgewebe, das auf beiden Seiten mit einem schwarzen, glatten Ueberzuge versehen ist. Der Ueberzug besteht nach dem Ergebnisse der chemischen Untersuchung aus Leinölfirnis und Ruß. Wachs, das nach Angabe des Fragestellers in dem Ueberzuge mit enthalten sein soll, Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ware kennzeichnet sich als Wachstuch mit glatter Oberfläche. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Gewebe" Ziffer [illegible] und Stichwort „Wachstuch" Ziffer 2. Die Ware soll beim Ueberziehen von [illegible]apparaten Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer [illegible]. **[illegible] Silikat.** Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die als [illegible] „[illegible]" bezeichneten Waren stellen etwa 3 cm lange Stücke mit rechtwinkligem Querschnitt dar, sie sind aus [illegible] geformt, der durch geringe Mengen Farbstoff in der Masse gefärbt ist und dem

Digitized by Google

mineralische Stoffe (Glaspulver, Magnesia und Eisen) beigemengt sind. Die Stücke sind weder lackiert, noch gefärbt, noch bedruckt, noch mit eingegrabenen Mustern versehen. Sie sind daher nach der Tarifnummer 5[illegible] mit 60 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oelkautschuk" Absatz 2 und Stichwort „Kautschukwaren" Ziffer 1 d Absatz 1 sowie Anmerkung 2. Der lediglich die Warenbezeichnung „Radiermasse" und die Sortenangaben „für Blei" oder „für Tinte" darstellende Aufdruck in russischer Schrift und Sprache ist bei der Zollbehandlung außer Betracht zu lassen. Amtliches Warenverzeichnis Vorbemerkung 11 c. Die Ware soll zum Radieren verwendet werden. Herstellungsland ist Rußland.

Tarifnummer 706. Lose Asbestgefüge (Asbestbänder). Zollsatz 24 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenproben stellen auf der Krempel hergestellte bandartige Erzeugnisse aus rohen Asbestfasern dar, die in sich durch zwei Baumwollfäden lose zusammengehalten werden. Die Bänder sind lediglich für den Versand aufgerollt und so in die Form runder Scheiben gebracht. Die Ware ist als ein Vorgarn der Asbestspinnerei anzusehen und wie Asbestgarn zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asbestwaren" Ziffer 2 und Stichwort „Asbestfasern" Absatz 2. Nach Angabe des Fragestellers wird die Ware zur Isolierung elektrischer Leitungen verwendet. Trotz dieses Verwendungszweckes kann sie als ein Isolationsgegenstand für elektrotechnische Erzeugnisse im Sinne der Tarifnummer 911 nicht angesehen werden, da ihre Bestimmung nicht ohne weiteres erkennbar ist, die Ware auch einen fertigen Gegenstand von ähnlicher Beschaffenheit wie die beim Stichwort „Isolationsgegenstände" im Warenverzeichnis aufgeführten nicht darstellt. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 1[illegible]. Federkielborsten. Zollfrei. Die als Federkielborsten bezeichneten Proben sind durchgefärbte, nicht weiter bearbeitete Teile von in der Längsrichtung mehrfach gespaltenen Federspulabschnitten von 12 bis 15 cm Länge. Sie sollen bei der Anfertigung von Bürsten als Borstenersatzstoff verwendet werden. Derartige Federkielborsten sind als Borstenersatzstoffe aus Federspulen zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Borstenersatzstoffe". Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Nach dem Ergebnisse der stattgehabten Erörterungen sind die den Gegenstand der vorstehenden Auskunft bildenden grob geschnittenen Federkiele als Borstenersatzstoff anzusprechen und durchaus verschieden von den sorgfältiger und gleichmäßiger zurechtgeschnittenen Federkielen, die in langen, fein ausgezogenen Fasern zur Herstellung von feineren Reiherfedern und in langen, weniger fein ausgezogenen Fasern als sogenanntes Federfischbein zur Herstellung von Kragenstäben Verwendung finden. J. B.

Technische Notizen.

Prägeformen für Zelluloid und ähnliches Material. Auf dem Gebiete der Zelluloidwarenfabrikation ist wohl eine der interessantesten Fabrikationsmethoden die Herstellung von Knöpfen, Hemdknöpfen, Fingerhüten, Schreibmaschinentaster, Spulen u. dgl. Artikel aus einem Stück. Die Formen hierzu werden in Stahl angefertigt, um je nach der Größe der Artikel 10—100 Stück auf einen Druck herstellen zu können, und bestehen je nach der Form der Artikel aus zwei oder mehreren Platten, die durch Zusammenstecken die Hohlformen der betr. Artikel bilden. Das erwärmte Zelluloid wird nun zwischen die erwärmte Form gebracht und unter der Presse zugepreßt; das erweichte Zelluloid drängt in alle Hohlräume ein und füllt sie aus. Nachdem die Form etwas erkaltet ist, wird solche in kaltem Wasser ganz abgekühlt und die gepreßten Gegenstände herausgenommen. Die Formen können auch in der Weise eingerichtet werden, daß gleichzeitig Metallgegenstände in die Form eingesetzt werden können, welche dann durch das Preßverfahren ganz oder teilweise mit Zelluloid zu überziehen sind; es sind auf diese Weise präzisionsmäßige Massenartikel herzustellen. Natürlich gehört hierzu ein Formmaterial, welches in jeder Beziehung exakt und gut gearbeitet ist, so daß nur ein ganz geringer Grat an den Stellen entstehen kann, wo die Formteile zusammenstoßen; gleichzeitig ist es Grundbedingung, die Form so einzurichten, daß das überschüssige Material gut entweichen kann, da es nur so möglich ist, die Form [illegible] eine gleichmäßige genaue Ware zu erhalten. Es sind deshalb derartige Formen nur von einem Spezialisten herzustellen, der die Eigenart der Artikel und des Materials genau kennen, berücksichtigen und jahrelange Erfahrungen auf diesem Gebiete besitzen muß. Es wäre gerade hier noch sehr viel zu machen, da in unserer schnellebigen Industrie speziell viel Artikel Verwendung finden, bei welchen Metall in inniger Verbindung mit Zelluloid oder ähnlichem Material verlangt und so vorteilhaft verwendet wird.

[illegible] Massing,
Spezialfabrik für Stahlformen von Massenartikeln
für Zelluloid und ähnl. Material.

Herstellung von künstlichem Leder und Lederpappen. (Französisches Patent Nr. [illegible] der Gesellschaft [illegible] in den Ver. Staaten von Amerika.) Die Erfindung betrifft die Herstellung eines künstlichen Leders und besonders einer vorzüglichen Lederpappe und die Verarbeitung aller Lederabfälle. Kurz zusammengefaßt ist der Hergang folgender: Es wird aus Lederabfällen eine amorphe, feine, wertvolle Masse hergestellt, die als Füll- und Dichtungsmittel für den Hauptteil der Pappe dienen soll, der aus zu Fasern zerkleinerten Lederabfällen besteht. Diese beiden Massen werden innig vermischt und können noch mit einem geeigneten Mittel versetzt werden, um die Undurchdringlichkeit der Lederpappe zu erhöhen. Die amorphe Ledermasse ist indessen schon an sich undurchdringlich und gibt der Pappe selbst ohne Hinzutun eines besonderen Mittels eine genügend große Dichtigkeit. Bei dem gewöhnlichen Verfahren, die Lederabfälle einfach im Holländer zu zerkleinern, entsteht ein bedeutender Materialverlust, weil sich ein wesentlicher Teil im Wasser löst und verloren geht, wodurch nicht nur die Ausbeute geringer, sondern auch die Qualität der Lederpappe ungünstig beeinflußt wird. Nach der vorliegenden Erfindung sollen gerade diejenigen Lederabfälle, welche sich nicht dazu eignen, im Holländer gemahlen zu werden, zu einem Füllstoff umgewandelt werden, der die Pappe undurchdringlich macht, und zwar die Materialverluste auf ein Minimum herabsetzt. Das Verfahren, das je nach dem vorliegenden Material modifiziert werden kann, ist im wesentlichen folgendes: Eine Menge Lederabfälle, z. B. 700—800 kg, werden im Holländer zu einer faserigen Masse vermahlen. Während dessen werden weitere etwa 650 kg in einem Bottich, der mit einem mechanischen Rührwerk und mit Heizeinrichtung versehen ist, zu einem amorphen Füllstoff verarbeitet. Man nimmt dazu zweckmäßig harte Lederabfälle wie Schuhsohlen und Absatzleder, während sich die geschmeidigeren Sorten besser zum Vermahlen eignen. Diese Abfälle werden in dem Bottich mit einer Lösung, bestehend aus 18 kg Aetznatron und 7 kg Aetzkali in 1350 l Wasser gemischt und bis zur vollständigen Auflösung, die ungefähr in 20—30 Minuten eintritt, gekocht. Man kann auch nur Aetznatron oder nur Aetzkali anwenden, aber das Gemisch beider ist vorteilhafter. Die Lösung muß genügend stark sein, um die Lederabfälle vollständig aufzulösen, denn die vollständige Auflösung ist wichtig, damit die Masse nach dem Ausfällen aus der Lösung vollständig amorph und nicht faserig ist. Nachdem alles Leder gelöst ist, setzt man ein geeignetes Fällungsmittel hinzu, z. B. schwefelsaure Tonerde, von der ungefähr 45 kg notwendig sind, um alles Leder aus der alkalischen Lösung zu fällen. Die schwefelsaure Tonerde härtet auch die gefällte Masse, wovon wieder die größere Härte der fertigen Pappe abhängig ist. Diese ausgefällte Ledermasse wird nun zu dem fertig gemahlenen Stoff in den Holländer gegeben und dort das Ganze während ein bis zwei Stunden lang gemischt, bis die Masse vollständig gleichförmig ist. In gewissen Fällen, besonders wenn man harte Lederabfälle zur Herstellung des [illegible] Materials verwendet, kann man, um die Undurchdringlichkeit der Pappe zu erhöhen, Kaliumbichromat oder ein anderes Salz verwenden, das ein unlösliches Bichromat gibt. Im gegebenen Falle nimmt man das Kaliumbichromat etwa 1[illegible] Prozent der Menge des aufgelösten Leders und gibt es aufgelöst der Lederlösung vor der Zugabe in den Holländer zu, oder man kann es auch der faserigen Masse im Holländer zusetzen, vor oder gleichzeitig mit der Lederlösung. Die Anwendung dieses Mittels ist aber nicht unbedingt notwendig, um eine gute undurchdringliche Lederpappe zu erzeugen. Nach dem Verfahren können alle Arten Lederabfälle verarbeitet werden; der Stoff läßt sich leicht auf der Pappenmaschine verarbeiten.

Verfahren zum Abwaschbarmachen von Wäsche durch einen Ueberzug mit Nitrozellulose, gelöst in hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln. Von Walther Brückner, Charlottenburg. (D. R. Patentanmeldung Kl. 8k, Nr. 52888 vom 26. 1. 1909.) Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert: 1. Hochprozentiger Alkohol wird mit [illegible] Chloral längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln stehen gelassen, wobei eine dünnflüssige wasserhelle Lösung entsteht. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß die Lösung 3½%ig ist. Hierzu wird eine Mischung von Aceton und Amylalkohol hinzugesetzt, bis die Lösung auf etwa das Dreifache verdünnt, also etwa 1%ig ist. 2. Gleiche Teile Eisessig und Aceton werden gemischt und metallisches Zink zugeführt. Von der Metallösung 2 werden 1—2 Gewichtsteile auf 100 Teile Lösung 1 gemischt und Wollfett beigegeben. Zu dieser Mischung, die ungefähr ein spezifisches Gewicht von 0,8 hat, setzt man nun Nitrozellulose und event. Farbstoffe allmählich zu. Man bereitet sich mehrere verschieden konzentrierte Nitrozelluloselösungen und taucht die Wäschestücke zweckmäßig übereinander in eine stärkere und in eine schwächere Lösung ein, wodurch erreicht wird, daß sich der durch die stärkere Lösung gebildete Ueberzug in der schwächeren Lösung oberflächlich auflöst und eine innige Verbindung der Schichten entsteht. Sobald der Ueberzug die hinreichende Stärke erhalten hat, wird die Wäsche getrocknet und in alkoholhaltiges Wasser getaucht.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Abwaschbarmachen von Wäsche durch einen Ueberzug mit Nitrozellulose, gelöst in hochsiedenden, organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von organischen Säuren, Chloral und Amyl[illegible] dabei verwendet wird. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wäsche nacheinander mit verschieden stark konzentrierten Lösungen der gekennzeichneten Zusammensetzung behandelt wird. 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von Seifen, Harzen, Fetten und dergleichen der Nitrozelluloselösung insbesondere für die Tränkung von Knopflöchern der Wäschestücke zugesetzt wird. 4. Verfahren nach

Digitized by Google

Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Wäschestücke bestimmten Stärke Chlorcalcium zugesetzt wird, das sich bei der Imprägnierung mit der Nitrozelluloselösung verbindet. 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die imprägnierten Wäschestücke innen mit einer Zelluloselösung angestrichen werden, welcher eine matt- oder rauhtrocknende unlösliche Masse zugesetzt ist. 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die getränkten und getrockneten Wäschestücke in alkoholhaltigem Wasser gekocht werden.

Verfahren zur Erzeugung von Metall- und Farbenmustern auf Geweben, Papier, Holz, Glas, Metall usw. von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P.-Anm. F. 30 566, Kl. 75c, vom 12. 4. 10.) Durch die der Anm. F. 29 367 ist ein Verfahren geschützt, um mit Hilfe von Farb-Suspensionen in Acetylcellulose-Lösungen bei Gegenwart von Kolloiden durch Aufgießen und Verdunstenlassen des Lösungsmittels abgetönte Muster und Ueberzüge auf den verschiedensten Unterlagen, wie Papier, Holz, Leder, Glas usw. zu erhalten. Man kann nun auch ohne Zusatz von Kolloiden sehr gleichmäßige und figurenreiche Muster erhalten, wenn solche Flüssigkeiten angewendet werden, welche keine kolloidalen Eigenschaften besitzen und nur für die gelöste Acetylcellulose als Fällungsmittel dienen. Als Fällungsmittel in diesem Sinne sind fast alle indifferenten Flüssigkeiten und organischen Lösungsmittel wie Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, Benzol, Aether, Ligroin, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw. geeignet.

Verfahren zur Herstellung von Platten aus Kasein-Massen. Von **Hans Stephan** in Berlin. (D. R. P.-Anm. S. 15 [illegible], Kl. 39d, vom 23. 9. 1909.) Nach dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, Massen darzustellen, die in der Wärme eine derartige Dehnbarkeit besitzen, so daß sie sich zu dünnen Blättern auspressen und zu allerhand geformten Gegenständen umarbeiten lassen. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Knöpfen, Perlen und ähnlichen kleinen Gegenständen, sowie von dünnen Platten, die in Hohl- oder Zierformen gepreßt werden. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Alkali-Kaseinat-Lösung auf eine ebene Unterlage aufbringt, die Platte kurze Zeit in eine Lösung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd eintaucht, dann trocknet und nach dem Trocknen die Umsetzung in das Erdalkalikaseinat und die Härtung zu Ende führt. — Man kann auch eine gegebenenfalls mit Füllmitteln versetzte Auflösung bezw. Aufschlämmung von Alkali-Kaseinat auf die Oberfläche einer Lösung von Formaldehyd und einem Erdalkalisalze in beliebig zu bestimmenden Mengen aufbringen, die zusammenschwimmenden Gebilde nach einiger Zeit sich zu Boden setzen lassen, sodann nach genügender Härtung aus der Flüssigkeit entfernen und trocknen. Eventuell behandelt man die gehärteten Gegenstände vor dem Trocknen durch Waschen mit Erdalkalisalzlösungen oder mit Wasser von [illegible].

Erklärungen über das Silvalingarn erforderte im Auftrage der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen die Berliner Eisenbahndirektion von Interessenten und Handelsvertretungen mit der Angabe, daß für Silvalingarn eine Frachtermäßigung und die Gestellung großräumiger Wagen beantragt worden sei. Silvalingarn werde aus Papier hergestellt und soll hauptsächlich als Ersatz für Jutegarn dienen. Der Antrag sei im wesentlichen wie folgt begründet worden: Die Fabrikation des Silvalingarns befinde sich noch im Anfangsstadium, der Absatz würde sehr erschwert, da die Fabrikanten des mit Silvalingarn in Wettbewerb stehenden Erzeugnisses jenes durch Preisunterbietung wieder vom Markt zu verdrängen suchten. Infolgedessen müsse der Artikel zu einem außerordentlich niedrigen Preise abgegeben werden und überdies frei Bestimmungsstation geliefert werden. Da das Gut auf weite Entfernung (bis nach Schlesien, Böhmen und weiter) versandt werden müsse, falle die Fracht ganz erheblich ins Gewicht, zumal sich von der leichten Ware nicht mehr als 5000 kg in einem Wagen von 21,3 qm Ladefläche verladen lasse. Nach dieser Angabe wurde um Beantwortung der nachfolgenden Fragen ersucht: 1. Für welche Zwecke wird Silvalingarn verwandt und mit welchen anderen Erzeugnissen steht es im Wettbewerb? 2. Welche Vorzüge besitzt es diesen Erzeugnissen und insbesondere dem Jutegarn gegenüber? 3. Wie hoch stellen sich die Preise für a) Silvalingarn, b) Jutegarn für 100 kg ab Versandstation (ohne Fracht)? 4. Liegt für die Verbreitung des Silvalingarns ein wirtschaftliches Bedürfnis vor und wie läßt sich dieses gegebenenfalls begründen? 5. Wieviel Kilogramm Jutegarn lassen sich in einem bedeckten Normalwagen von 21,3 qm Ladefläche bei voller Raumausnutzung unterbringen? 6. Werden sowohl Silvalingarn als auch Jutegarn von den Verbrauchern in solchen Mengen bezogen, daß zur Beförderung ein oder mehrere Normalwagen erforderlich sind? 7. Ist zu befürchten, daß durch die Gewährung einer Frachtermäßigung und großräumiger gedeckter Wagen für Silvalingarn Verschiebungen in den Wettbewerbsverhältnissen eintreten werden? 8. Werden bei Gewährung dieser Vergünstigung für Silvalingarn Forderungen auf [illegible] anderer Artikel zu erwarten sein und wie werden sie begründet?

Darauf ist aus den Kreisen der Interessenten und Handelsvertretungen folgendes erwidert worden:

1. Silvalingarn wird zur Herstellung von Dekorationsstoffen, Teppichen, Ornamenten, Sattlerwaren, Matten usw. sowie in der Kabelfabrikation an Stelle von Jute verwendet und zwar im Wettbewerb gegenüber Jutegarn, Flachs und anderen Spinnstoffen. Hauptsächlich soll es als Ersatz für Jutegarn dienen, es wird auch in Verbindung mit Jutegarn verarbeitet. 2. Dem Jutegarn gegenüber hat es den Vorzug größerer Leichtigkeit, während z. B. auf 1 kg 2000 m Jutegarn mittlerer Stärke entfallen, können auf dasselbe Gewicht 4000 m Silvalingarn gerechnet werden. Letzteres ist auch bedeutend gleichmäßiger und glatter im Faden als Jutegarn. Anderseits ist die Haltbarkeit des Silvalingarns beträchtlich geringer, die daraus hergestellten Gewebe sind nicht elastisch und sie sind sehr empfindlich gegen Nässe. 3. Der Preis des Silvalingarns stellt sich auf 80—100 Pfg. für ein kg, der des Jutegarns auf 50—80 Pfg. für ein kg. Der Preis des letzteren ist abhängig von dem großen Schwankungen unterliegenden Preise für Rohjute. Von einer Seite wird der augenblickliche Preis von Silvalingarn [illegible] ab Fabrik auf [illegible] Pfg. für ein kg und der für Jutegarn bei Abnahme größerer Mengen auf [illegible] für 1 kg angegeben. 4. Da das Silvalingarn seiner Beschaffenheit wegen das aus Jute oder anderen Spinnstoffen dargestellte Garn nur in sehr mäßigen Grenzen ersetzen kann, läßt sich zurzeit ein wirtschaftliches Bedürfnis für seine Verbreitung wohl kaum nachweisen. 5. In einem Normalwagen von 21,3 qm lassen sich bis zu 10 000 kg Jutegarn unterbringen. 6. Jutegarn wird von den Verbrauchern in erheblichen Mengen, oft in mehreren Wagenladungen bezogen. Silvalingarn dagegen gelangt kaum in Mengen von mehr als 5000 kg zum Versand. 7. und 8. Da Silvalingarn als Konkurrenzprodukt gegen Jutegarn auftritt, würde eine dem Silvalingarn gewährte Frachtermäßigung auch für Jutegarn beansprucht werden. Hiervon werden aber seitens der Jute-Industriellen Verschiebungen in den Absatzverhältnissen insofern befürchtet, als dadurch die reinen Jutewebereien, welche nicht selbst Garne spinnen, sondern diese nur beziehen, begünstigt werden könnten gegenüber denjenigen Betrieben, die spinnen und weben und infolgedessen nur Gewebe verfrachten.

Im allgemeinen ist zu bemerken, daß die von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche, aus Zellstoff oder Papier hergestellte Garne zu verbreiten, bisher zu keinem dauernden Erfolge geführt haben. Da sich das Silvalingarn nicht viel billiger stellt als das Jutegarn, ist der Absatz nur bei hohen Jutepreisen in gewissem Umfange möglich; bei fallenden Jutepreisen geht die Nachfrage alsbald wieder zurück. Berücksichtigt man noch, daß der Verwendung des Silvalingarns wegen seiner technischen Eigenschaften sehr enge Grenzen gezogen sind, so wird dem Artikel wohl kaum jemals eine große Bedeutung zukommen. Wenn daher auch dafür ein gewisses Bedürfnis vorliegt, die Fracht für Silvalingarn herabzusetzen, so lassen sich auch andererseits keine wesentlichen Bedenken dagegen geltend machen, auch die Befürchtungen der Juteindustriellen also nicht zu teilen. (Nachdruck verboten.) Bodemann.

Verfahren zur Darstellung von 2, 3-Dimethylbutadien (1, 3). Von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patent-Anmeldung B. 57 466, Kl. 12o, vom 12. Februar 1910.) Es ist bekannt, daß unter dem Einfluß siedender verdünnter Schwefelsäure aus Pinakon 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien (Diisopropenyl) entsteht (A. ch. 20, 485 [1891]; Journ. f. prakt. Chemie 62, 178 [1900]); doch ist die Ausbeute dabei nur sehr gering. Es hat sich nun gezeigt, daß sich das Pinakon und ebenso auch das Pinakolin in ausgezeichneter Weise in 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien überführen lassen, wenn man dieselben mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten. Beispiel: Pinakon oder Pinakolin werden über auf ca. 400° erhitzte Tonerdestückchen destilliert. In der Vorlage scheidet sich neben dem abgespaltenen Wasser ein niedrig siedendes Produkt ab, welches bei der fraktionierten Destillation [illegible] 70% d. Th. an 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien vom Siedepunkt 69° liefert. Analog verfährt man bei Verwendung anderer katalytischer Substanzen der genannten Art. Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 2, 3-Dimethyl-1, 3-butadien, darin bestehend, daß man Pinakon oder Pinakolin mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten.

Verbesserte Herstellung von Kunstseide aus Kollodium von **Felix Wilhelm** in Tubize (Belgien). (Deutsche Patentanmeldung W. 34 418 vom 23. III. 1910.) Die aus Kollodium dargestellte Seide hat einen rauhen und wenig geschmeidigen Griff, besitzt ferner die bekannten Mängel der Kunstseiden (geringe Haltbarkeit und geringe Homogenität beim Färben). Nach Wilhelm wird die Kollodiumwolle bezw. die schon denitrierte Seide bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser behandelt, dem Stoffe zugesetzt sind, welche eine Denitrierung nicht herbeiführen (anorganische oder organische Säuren oder saure Salze bezw. sauerstoffabgebende Körper). — Die danach hergestellte, schließlich denitrierte Seide ist wesentlich dauerhafter als die ohne diese Behandlung — nach dem D. R.-P. [illegible]125 — denitrierte. Bei der Wärmeprobe (24stündiges Erhitzen auf 140—150°) entwickelt die nach dem bisherigen Verfahren hergestellte Kunstseide Säure (Zersetzungsvorgang) und verkohlt schließlich; dagegen bleibt die neue Seide (denitriert) bei der Wärmeprobe unverändert, entwickelt keine Säure und behält ihren Glanz und ihre Struktur. — Mit Rücksicht auf die Wärmebeständigkeit kann die neue Kunstseide auch bei der Verarbeitung der Wärme ausgesetzt werden. Die Möglichkeit, die neue Seide zu kochen, ist wesentlich günstiger, so daß die Färbung leichter und gleichmäßiger stattfindet. —s.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

unter Mitwirkung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Prag), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

1. Oktober 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) [illegible] Bezugspreis [illegible] f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. [illegible] Ausland M. [illegible] einzelne Hefte 80 Pf. Anzeigen [illegible] Zusendungen f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München, [illegible] 35, f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heysestr. 26. | 1. Jahrgang Nr. 19

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die Herstellung von Lacken aller Art ausschließlich der Zelluloidlacke.[1])

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. M. Schall in Halensee.

Einer der Industriezweige, die in den letzten 30—40 Jahren einen ungeahnten Aufschwung genommen haben, ist die Fabrikation der Lacke und verwandter Produkte.

Die Verwendung der Lacke als Schutz- und Verschönerungsüberzug für die verschiedensten Gebrauchsgegenstände ist schon sehr alt und haben Japan und China wohl als die eigentliche Heimat der Lackierkunst zu gelten.

Die Lacke werden erhalten durch Auflösen von Harzen in den verschiedensten Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Auflösen in einem trocknenden Oele oder einem anderen Lösemittel bei erhöhter Temperatur und schließlich durch Vermischen geschmolzener Harze mit einem Verdünnungsmittel oder einem trocknenden Oele. Zur Beschleunigung des Trockenprozesses werden noch die verschiedensten Trockenmittel und zur Färbung beliebige Farbemittel organischer und anorganischer Herkunft verwendet. Mithin sind es drei Gruppen von Rohstoffen, die bei der Herstellung der Lacke Anwendung finden, nämlich Harze, Lösungsmittel und sogenannte Hilfsstoffe (Farb- und Trockenmittel).

Von ersteren kommen vornehmlich zur Verwendung die Terpentine, Kopale, wie Zanzibar, [illegible] Mozambique und Madagascar, Accra, Sierra Leone Kopal, Angola, Kauri, Manila, Borneo, Singapore und südamerikanischer Kopal, Dammara, Schellack (Stocklack), Sandarak, Bernstein, Drachenblut, Kolophonium, Mastix, Asphalt, Gummi Gutti, Kautschuk und ferner künstliche Ersatzstoffe für Terpentine, für Schellack (synthetische Harze), für Kopale (Hartharze und Ester) und Kunstasphalt (Rückstände der Kohle- und Petroleumdestillation).

Als Lösungsmittel dienen besonders Leinöl, chinesisches Holzöl, Mohnöl, Terpentinöl, Rizinusöl, Aether, Alkohol (Methyl- und Äthylalkohol), Azeton, Amylazetat, Chloroform, Benzol, Anilinöl, Benzin, Solventnaphtha, Steinkohlenteeröl, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorhydrine etc. Als Trockenmittel benützt man: Braunstein, Mennige, Bleiglätte, kohlensauren Kalk, borsaures Mangan, oxalsaures Mangan, Zinkvitriol, harz- und ölsaure Salze des Mangans und Bleis. Diese Stoffe werden meist in flüssiger Form als Oel- bezw. Harzsikkative verwendet, je nachdem die Trockenmittel in Oelen oder Harzen gelöst sind. Zum Färben dienen Teerfarbstoffe, Pflanzenfarbstoffe, die in Alkohol, Terpentinöl und trocknenden Oelen löslich sind.

Nach der Art ihrer Herstellung scheidet man die Lacke in fette Lacke (Oellacke), Terpentinöl- (Benzin-)lacke und Spirituslacke.

Die Zahl der für die Darstellung dieser Lacke gegebenen Rezepte ist Legion. Im folgenden soll nun versucht werden, an Hand der deutschen und ausländischen Patentliteratur eine Uebersicht über die verschiedenen Fabrikationsmethoden der Lacke zu geben.

Um dem auf lackierten Fellen oder Wachstuch angewendeten Lack die Klebrigkeit zu nehmen, schlägt die Maschinenfabrik, Eisen- und Metallgießerei J. H. Reinhardt in Würzburg im D. R. P. 19 220 Kl. 22 vor, die lackierten Gegenstände in geschlossenen Räumen der Einwirkung künstlich [illegible] erwärmter Luft auszusetzen.

Bernhard Borowsky in Stargard (Pommern) will gemäß D. R. P. 21 909 Kl. 22 einen völlig klaren Bernsteinlack herstellen, indem er geschmolzenen Bernstein nach dem üblichen Oelzusatz mit Terpentin so stark verdünnt, daß die Unreinigkeiten sich nach kurzer Zeit abscheiden und eventuell durch Filtrieren entfernt werden können und darauf das Verdünnungsmittel durch Destillation im starken Luftstrom abtreibt.

Robert Adalbert Vogt in Friedrichsberg bei Berlin stellt nach den Angaben der Patentschrift 23 787 Kl. 22 einen festen Lack in der Weise her, daß er 50 Gewichtsteile Sandarak und 50 Gewichtsteile Manila-Kopal, der in Alkohol löslich ist, gut zerkleinert und fein siebt; hierauf werden 0,5—4 Teile spritlösliches Nigrosin des Handels (Anilinschwarz) oder ein anderer geeigneter Farbstoff den fein gesiebten und gereinigten Harzen innig beigemischt. Zu diesem Pulver gießt man unter fortwährendem Umrühren ein Gemenge von Wasser mit 2—15 Teilen Rizinusöl oder einem anderen

---

[1]) Vergl. Kunststoffe Heft 11, Seite 201.

Digitized by Google

fetten Oele; es entsteht ein starker Brei, aus dem sich leicht Stücke formen lassen, die getrocknet werden.

In Patentschrift 32 083 Kl 22 schlägt Dr. Eugen Schaal in Stuttgart vor, die bei der Lackherstellung gebräuchlichen Lackharze durch Harzsäureester zu ersetzen. Zu deren Herstellung werden die rohen Harzsäuren zunächst durch Destillieren oder Extrahieren von flüchtigen und weicheren Anteilen befreit und die harten Harzsäurerückstände mit Alkoholen oder Phenolen durch Erhitzen mit oder ohne Druck und mit oder ohne Zusatz von die Reaktion begünstigenden Stoffen zu Estern kondensiert, endlich die Harzsäureester durch Destillation im Vakuum in weichere und härtere harzartige Körper übergeführt. Diese Harzsäureester werden dann zum Zweck der Lackfabrikation nach Art der natürlichen Harze mit ätherischen oder fetten Oelen, mit Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen verarbeitet. Beispielsweise setzt man zu 100 Teilen abdestilliertem Kolophonium eine Lösung von 5 Teilen Mannit in 5 Teilen Glyzerin und erhitzt mit oder ohne Druck und mit oder ohne Zusatz wasserentziehender Stoffe (Säuren, saurer Salze) auf hohe Temperaturen. Die so erhaltenen Harzsäureester werden nach erfolgter Reinigung im Vakuum abdestilliert. Die von 240—350°C übergehenden Teile werden für sich gesammelt; es sind dies farblose, weiche Ester, welche Mastix, Dammar, Sandarak etc. ersetzen; die zurückbleibenden Ester sind harte Harze, welche Kopal und Bernstein ersetzen. Das Verkochen dieser Harzsäureester mit Leinöl bei ca. 300° kann entweder im offenen Kessel, vorteilhaft im geschlossenen Kessel unter Zusatz einiger Prozent Superoxyde (Blei- oder Mangansuperoxyd etc.) und Durchleiten eines indifferenten Gases (Kohlensäure) erfolgen, wodurch hellere Lacke erhalten werden.

Um die Herstellung eines gegen Hitze widerstandsfähigen Lackes aus festen Fetten bezw. Fettsäuren und Bleioxyden handelt es sich bei dem D. R. P. 80 650 Kl 22 (Odo M. Muß in Wien). Das Verfahren besteht darin, daß man feste Fette (Talg, Kerzenfett, Palmkernfett, Kokosfett) oder auch feste Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemenge derselben) bei einer Temperatur von 250—300° durch überhitzten Wasserdampf der Destillation unterwirft, den so von Fettsäuren befreiten Rückstand unter Beimengung von Bleimennige und etwas Bleiglätte mit auf 400—500° überhitztem Wasserdampf einige Zeit behandelt und sodann das auf 150—200° abgekühlte Produkt mit Steinöl verdünnt. Der auf diese Weise hergestellte Lack trocknet hart und mit glänzender Oberfläche und widersteht einer Temperatur von über 500° trockener und 250° nasser Hitze.

Heinrich Jordan in Würzburg macht im D. R.-P. 64 474 Kl 22 über die Herstellung einer Flüssigkeit zur wetterfesten Holzmattierung folgende Angaben: Roher Kautschuk wird in der zehnfachen Menge Terpentinöl zum Aufquellen gebracht und unter weiterem Zusatz einer gleichen Menge Terpentinöl bei mäßiger Erwärmung gelöst. Von dieser Lösung und einem gut trocknenden Leinölfirnis werden gleiche Teile mit 1/5 Teil borsaurem Mangan vermischt und solange auf ca. 120°C erhitzt, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Diese Flüssigkeit wird dann mit der neunfachen Menge einer 40—45 prozentigen alkoholischen Schellacklösung, welche einen zehnprozentigen Zusatz von Kleesäure enthält, auf ca. 80°C erhitzt und ein drittel Teil eines Gemisches von 2/3 gebleichtem Leinöl und 1/3 Kopaivabalsam zugesetzt. Anstatt der alkoholischen Schellacklösung kann dem Kautschukpräparat auch ein schnell trocknender Oelfirnis beigemischt werden.

D. R.-P. 67 971 Kl 22 von William Rondje in Needham V. St. A. betrifft die Herstellung eines Lösungsmittels für Schellack und ähnliche Harze. Das Verfahren besteht darin, daß man Kohlenteernaphtha (Benzol) mit einer etwas kleineren Menge Petroleumnaphtha (Benzin) mischt, zu dieser Mischung etwa 10% Amyl- oder Methylalkohol gibt, wodurch die die herzustellende Schellacklösung beeinträchtigenden, im wesentlichen aus Kautschuk und Karbolöl bestehenden Verunreinigungen niedergeschlagen werden, und schließlich eine weitere Menge von Alkohol zusetzt.

Wenn man Leinöl und Terpentin als Lösungsmittel für Bernstein und Kopale in der Lackfabrikation benutzt, müssen diese vorher geschmolzen werden. Dieses Schmelzen kann man vermeiden, wenn man diese Harze der Einwirkung von Chlorhydrinen des Glyzerins, insbesondere von Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2OH$ und Epichlorhydrin C_3H_5OCl aussetzt (vgl. D. R.-P. 84 146 Kl. 22 H. Flemming in Kalk bei Köln und auch britische Patentschrift 8115 v. J. 1895). Zu diesem Zweck übergießt man z. B. 1 Teil zerkleinerten Kopal mit 1 Teil Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin, läßt das Gemisch einige Zeit stehen, fügt 1 Teil Alkohol zu und erwärmt bis zur völligen Lösung. Nach Zusatz von 10—15% Leinölsäure oder Rizinusöl wird ein Lack erhalten, der heller ist als die meisten fetten Lacke.

Um einen schnell trocknenden Bernsteinlack zu erhalten, schlägt Adolf Beck in Berlin im D. R. P. 92 170 Kl 22 vor, ein inniges Gemisch von Bernstein und Stearinsäure nur so weit zu erhitzen, daß die Verflüchtigung der Bernsteinsäure ohne Zersetzung desselben eintritt, worauf die gebildete teigartige Masse in Benzin und Leinöl gelöst und Luft durchgeleitet wird.

Einen hochglänzenden elastischen schnell trocknenden Lack aus Kautschuk und dem Safte des Rhusvernicifera erhält man nach D. R.-P. 102 749 Kl 22 (vergl. auch britische Patentschrift 11 029 vom J. 1892 und 21 821 v. J. 1894 und 14 267 v. J. 1896 und amerikanische Patentschrift 601 762 Rhus Compagnie G. m. b. H. in Feuerbach b. Stuttgart), wenn man Kautschuk oder Guttapercha, die eventuell zuvor vulkanisiert werden können, ohne Verwendung eines besonderen Lösungsmittels zur Dickflüssigkeit erwärmt und dann mit bis zum Schwarzwerden verrührtem Saft des Rhusvernicifera vereinigt.

James Robert Wood in Glasgow gewinnt nach D. R. P. 109 052 Kl 22 einen für Wachstuch, Fußböden etc. geeigneten Lack, indem er eine aus Harz und Benzin oder Naphtha od. dgl. hergestellte Lacklösung mit einer geringen Menge Eukalyptusöl mengt, das Ganze etwa 4 Tage stehen läßt und dann filtriert. (Vergl. auch britische Patentschrift 12 211 v. J. 1898.)

Einen insbesondere für Eisen, Holz, Mauerwerk u. dgl. als Schutzüberzug dienenden Lack beschreibt Emil Consoletti in Voltri b. Genua im D. R.-P. 114 488 Kl 22h. Nach der genannten Patentschrift wird Rizinusöl solange eingedampft, bis der Rückstand etwa 25% der ursprünglich angewendeten Oelmenge beträgt. Dieser kautschukartige Rückstand wird in leichtem Teeröl, Benzin oder anderen Kohlenwasserstoffen oder auch in Spiritus gelöst. Der beim Anstrich sich ergebende Lack ist wasserdicht, isolierend und gegen die Sonnenstrahlen widerstandsfähig.

D. R.-P. 117 803 Kl. 22h (Ludwig Krohn in Berke) macht Angaben über die Herstellung eines gegen Wasser und Säuren beständigen lackartigen Anstriches. Danach schmilzt man Kautschuk nach erfolgtem völligen Austrocknen mit durch Schmelzen entwässertem Fichtenharz bei möglichst niedriger Temperatur zusammen und vermischt die Masse in heißflüssigem Zustand mit Zinkweiß

Digitized by Google

oder anderen anorganischen Farbkörpern und Kolophoniumfirnis.

Dr. Zühl & Eisemann in Berlin schlagen ein Verfahren zur Herstellung von Lacken vor (vergl. D. R. P. 121 342 Kl. 22 h), nach dem man Harze oder harzartige Körper mit Holzöl zusammenschmilzt, das Gemisch mit Chlorschwefel behandelt und dann in den üblichen Lacklösungsmitteln auflöst; anstatt dessen kann man auch die Harze od. dgl. und das Holzöl in einem gegen Chlorschwefel indifferenten Lösungsmittel auflösen und hierauf Chlorschwefel zusetzen und erhitzen. Der Lack soll neben großer Härte und bedeutender Trockenfähigkeit eine erhebliche Elastizität besitzen, die seine Verwendung als Lederlack ermöglicht.

Vulkanisierte Lacke werden nach D. R. P. 122 477 Kl. 22 h (Franz, Charlotte und Rosa Wagn in Hannov.-Münden) erhalten, indem man eine Mischung von Kautschuk oder Guttapercha mit den entsprechenden Lacken nach Zusatz von Schwefel auf mindestens 120° C erhitzt. Als Ausgangsmaterialien werden vorteilhaft Terpentin- und Ölfirnis, ferner Lösungen von Kopal, Bernstein, Dammarharz, Asphalt usw. benutzt. Je nach dem Verwendungszweck werden zu 100 kg dieser Lacke 0,5—20 kg Rohkautschuk oder Guttapercha zugesetzt. Die innige Vereinigung des Lackes mit dem Kautschuk geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man letzteren in einem der bekannten Lösungsmittel kalt oder warm löst, die Lösung dem Lack zusetzt und die Mischung bis zur völligen Klärung erhitzt, was schon bei 80° C geschieht. Die derart hergestellten Lacke trocknen bei normaler Temperatur und sind ganz besonders zum Isolieren oberirdischer Telegraphen- oder Telephonleitungen geeignet.

Zur Herstellung eines Lackes aus fettem Oel und Kopalharz erwärmt man nach D. R. P. 123 147 Kl. 22 (Aug. Philipp Baumgaard in Brooklyn) das Kopalharz, z. B. Kauriharz (30 kg) gleichzeitig mit dem Oel (etwa 60 l rohem Leinöl) bis zum Schmelzen des Harzes (etwa 177° C). Alsdann wird die Mischung einer höheren Temperatur ausgesetzt, bis eine Stichprobe die jeweilig gewünschten Eigenschaften des Lackes aufweist, was etwa bei 315° C eintritt, worauf man ihn abkühlen läßt und verdünnt (vgl. auch britische Patentschrift 15 310 vom J. 1893 und amerikanische Patentschrift 629 329).

Eduard Hecht in Wien will gemäß D. R. P. 124 427 Kl. 22 h gut trocknende und feste Lackschichten gebende Lacke gewinnen, indem er Hartharze in den Fettsäuren von chinesischem Holzöl (Wood-oil, Tungöl) für sich allein oder in Verbindung mit Holzöl oder anderen trocknenden Oelen löst und das Gemisch auf über 250° C erhitzt (vgl. auch britische Patentschrift 4702 v. J. 1901).

Max Winkelmann in Hamburg schlägt für die Herstellung besonders harter dauerhafter, glänzender Lacke vor, die in Frage kommenden, vorzugsweise fossilen Harze, z. B. Kopal vor dem Leinölzusatz in fetten Säuren, z. B. Palmitinsäure durch mäßiges Erhitzen zu lösen und sodann die betreffenden Säuren, nachdem sie als Lösungsvermittler gedient haben, im Vakuum eventuell unter Durchleiten von Wasserdämpfen oder Gasen ganz oder teilweise durch Verdampfen wieder zu entfernen (vgl. D. R. P. 129 677 Kl. 22 h und britische Patentschrift 9048 v. J. 1900).

Einen rasch trocknenden Kautschuklack erhält man nach den Angaben der Patentschrift 139 582 Kl. 22 h, (Dr. Zühl & Eisemann in Berlin), indem man den Kautschuk in einem als Lösungsvermittler wirkenden mit Wasserdämpfen flüchtigen Lösungsmittel löst, die Lösung mit nicht flüchtigen Mitteln vermischt und alsdann den Lösungsvermittler mit Wasserdämpfen wieder abtreibt, worauf eine Verdünnung des Rückstandes durch Zusatz der üblichen Lacklösungsmittel (Terpentinöl od. dgl.) erfolgt. Beispielsweise löst man 10 kg Kautschuk in 50 kg Naphthalin, gibt der Lösung 30 kg Leinöl zu, treibt dann das Naphthalin mit Wasserdämpfen wieder ab, worauf nach Trennung der Mischung von Wasser ein Zusatz von Terpentinöl erfolgt.

Um Holzteer, z. B. norwegischen Holzteer, bei der Lackfabrikation zu benutzen, soll man diesen nach Patentschrift 143 777 Kl. 22 h (Franklin Dubalen in Aubervilliers, Frankreich) zunächst mit Alkoholterpentinölen und Wasser waschen, worauf man ihn in entsprechenden Verhältnissen mit Fichtenharz oder dgl. verknetet und das Gemisch in Terpentinöl, Petroleum oder ätherischen Oelen löst. Das aus dieser Lösung resultierende Produkt gibt einen wasserfesten, antiseptischen schnell trocknenden Lack.

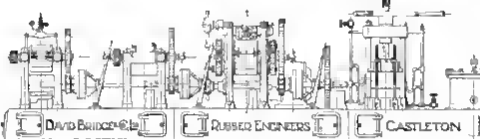
Nach M. Winkelmann in Hamburg (D. R. P. 145 388 Kl. 22 h) kann man fette Lacke unter Umgehung der Zersetzungsschmelze der Harze erhalten, wenn man die event. zerkleinerten Harze wie Kopal, Bernstein od. dgl. in Palmitinsäure oder in Gemischen bzw. in Verbindungen, welche der Hauptsache nach Palmitinsäure enthalten, z. B. Palmitinsäure mit Oelsäure oder auch Wachs und Palmöl löst und darauf behufs Fertigstellung der Lacke die üblichen Zusätze wie Trockenmittel, trocknende Oele oder Verdünnungsmittel zugibt.

Wilhelm Traun in Wiesbaden schlägt im D. R. P. 154 758 Kl. 22 h (vgl. auch amerikanische Patentschrift 744 263) für die Herstellung fetter Lacke vor, den Fetten oder dem zur Verdünnung benutzten ätherischen Oelen außer dem Harzzusatz noch einen Zusatz von Naphthalin zu geben. Man verfährt hierbei zweckmäßig in der Weise, daß man Naphthalin und Harz zusammenschmilzt und den fetten Oelen zusetzt, z. B. verschmilzt man 10 Teile Naphthalin mit 10 Teilen Harzöl und löst das Produkt kalt in 100 Teilen rohem Leinöl event. unter Zusatz von Trockenmitteln, wie Mangan, Blei oder dergl. In nahezu gleicher Weise arbeitet M. Adalbert Grebert nach den Angaben der französischen Patentschrift 334 107.

Um bei Herstellung von Lacken aus Gummiharzen (Kopalen, Bernstein etc.) die vorhergehende Zersetzungsschmelze zu umgehen, wird nach D. R. P. 160 791 Kl. 22 h (vgl. auch französische Patentschrift 334 430) (A. Tixier in Billancourt und L. Rambaud in Paris) zur Auflösung der Harze neben den in der Lackfabrikation üblichen Zusätzen, wie Terpentinöl, Benzin, Alkohol, fettem Oel etc., Terpineol oder das bei Einwirkung von Säuren auf Terpentinöl entstehende terpineolhaltige Produkt verwendet, z. B. läßt man zur Herstellung eines alkoholischen Manilalackes bei gewöhnlicher Temperatur oder auch unter Erwärmen 20 kg Manilakopal in 10 kg reinem Terpineol zergehen, wobei man letzterem 10 kg 95% Alkohol zusetzt. Nach erfolgter Auflösung werden weitere 10 kg 95%iger Alkohol zugefügt. Um auf diesem Wege einen fetten Kaurilack zu gewinnen, löst man 17 kg Kaurikopal in reinem Terpineol (15 kg). Sodann fügt man 9 kg Leinölsäure in kleineren Portionen und dann das reine Oel (Leinöl 11 kg) oder beide gleichzeitig unter kräftigem Umrühren zu, wobei darauf zu achten ist, daß kein Harz ausfällt; schließlich wird Terpentinöl zugesetzt.

Heinrich Thiemann in Stolp in Pommern hat gemäß D. R. P. 163 525 Kl. 22 h den durch Behandeln von Bernsteinabfällen mit Chloroform gewonnenen γ-Harz zur Lackfabrikation benutzt und trennt ihn zu dem Zweck durch Erhitzen und Vorschmelzen in einem geschlossenen Destillationskessel von anhaftenden Verunreinigungen nach vorangegangener Scheidung von α- und β-Harz und verarbeitet ihn mit Terpentinöl und Leinölfirnis.

Digitized by Google



Henri Terrisse in Vernier b. Genf schlägt für die Herstellung der Lösungen von Kopal und Bernstein in Leinöl im D. R. P. 165 008 Kl. 22 h (vgl. auch britische Patentschrift 14 554 v. J. 1903 und 23 039 v. J. 1908, schweizerische Patentschrift 43 909, französische Patentschrift 334 300 und 395 765) vor, die Harze zuerst in Naphthalin durch Erhitzen unter Druck bei 250° bis 290° C aufzulösen, zu diesen Lösungen Leinöl zuzusetzen und das Naphthalin durch Destillation zu entfernen; hierbei kann man die Lösungen noch mit einem trocknenden Oel und Terpentinöl verdünnen. Beispielsweise löst man 1 kg Zanzibarkopal in 3 kg Naphthalin bei 290° C (4½ Atm.) und unter Druck in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven. Nach 2 Stunden ist die Lösung fertig. Man setzt 250 g Leinöl zu und erhitzt wiederum ½ Stunden lang auf 290°. Die erforderlichenfalls filtrierte Lösung wird dann in einem Destillationsapparat auf 220° erhitzt und 750 g auf 220° erhitztes Leinöl zugegeben, worauf die Temperatur bis auf 250° gesteigert wird; danach destilliert man mit partiellem Vakuum bis 270° und bei 10—15 mm Quecksilbersäule bis 280°. Ausbeute 1945 g. Durch Verdünnen mit Terpentinöl und Sikkativ wird der Lack fertig gemacht (vgl. auch noch amerikanische Patentschrift 863 842).

Die Firma Friedrich Goldscheider in Wien will nach den Angaben der Patentschrift 165 141 Kl. 22 h einen besonders für mehrfarbige plastische Kunstgegenstände geeigneten Mattlack durch Zusatz von Stärke zu einem der bekannten weingeisthaltigen Lacke gewinnen; zu dem Zweck wird weingeisthaltigem Lack in kaltem Zustande 30—40 Volumprozent käufliche pulverisierte Stärke beigemischt.

Um nicht nachklebende oder erweichende, wasserbeständige und dauernd elastische Hartmattlacke zu erhalten, vermischt Fritz Weehendorf in Basel ein trocknendes, fettes Oel oder einen fetten Oellack mit basischen Tonerdeverbindungen; z. B. werden 90 Teile eines fetten trocknenden Oellackes mit 4 bis 10 Teilen Tonerdehydrat, Aluminiumoxyd, basischem Tonerdesilikat o. dgl. verrieben und das stark verdickte Produkt in entsprechender Weise durch Lösungsmittel wieder auf ursprüngliche Konsistenz verdünnt.

D. R. P. 189 514 Kl. 22 h (Internationale Elektra-Lack-Werke G. m. b. H. System Dr. Kronstein in Bruchsal-Karlsruhe) betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Lacken durch Filtration. Der Lack wird zu dem Zweck mittels eines Druckgases durch eine entsprechend hohe Schicht von Kochsalz oder von hygroskopischen Salzen wie Chlormagnesium und Chlorkalzium, event. in Gegenwart von bleichend wirkenden Salzen hindurchgepreßt.

Zur Erzielung eines hochglänzenden klaren Harzeosinlackes soll man nach Max Fehringer in Fürth i. B. (vgl. D. R. P. 200 919 Kl. 22 h) alkoholische ammoniakalische Harzeosinlösungen einige unter 0° abkühlen und die dabei entstehende klare Flüssigkeitsschicht von der trüben Schicht trennen. (Schluß folgt).

Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der II. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London.

Von Ingenieur J. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Fortsetzung.)

Ein interessanter Stand auf der Ausstellung war der der Continental Rubber Company of New York, auf dem sich eine vollständige Gummiwarenfabrik befand. Der zur Verarbeitung gelangende Crude Brand Guayule Kautschuk wurde in einer Waschwalze üblicher Konstruktion gereinigt, in einem Vakuum-Trockenschrank der Bauart Passburg getrocknet, in einer Mischwalze mit den gewünschten Stoffen vermengt und mittels eines Dreiwalzenkalanders zu Platten ausgezogen. Aus diesen formte eine Anzahl Arbeiter Gegenstände verschiedener Gestalt, vor allen Dingen prismatische Stücke, aus denen nach der Vulkanisation Proben für die Festigkeitsprüfung mit einer elektrisch betriebenen Zerreißmaschine mit selbsttätiger Schreibvorrichtung ausgeschnitten wurden. Die Vulkanisation erfolgte meist in Formen in einer Spindelpresse, jedoch war außerdem ein liegender Vulkanisierkessel zum Vulkanisieren in Dampf und ein Trockenschrank für die Heißluftvulkanisierung vorhanden. Sämtliche Maschinen, die ihren Antrieb von einer Deckentransmission durch Riemen erhielten, waren Miniaturmaschinen der Birmingham Iron Foundry in Derby (U. St. A.). Diese in Laboratorien allgemein benutzten Maschinen werden von vielen Fabriken hergestellt und waren auf der Ausstellung noch durch eine Gruppe vertreten, die von David Bridge & Co. stammte und auf dem Stande der Delfter Reichsprüfungsanstalt für Kautschuk gezeigt wurde. Fig. 11 gibt von der konstruktiv sehr gut durchgebildeten Anordnung eine Ansicht. Ein gußeisernes Fundament mit den erforderlichen Türen trägt eine Waschwalze der noch näher zu beschreibenden Bauart von Bridge, eine Mischwalze und einen Dreiwalzenkalander. Hinter diesen Maschinen liegt eine ziemlich hoch gelagerte Welle, die der Elektromotor dreht. Reibungskupplungen vermitteln den Antrieb der einzelnen Walzwerke. Weiter ist auf dem Fundament noch eine Vulkanisierpresse mit Spindelantrieb angeordnet und ein Vulkanisierkessel, der zum Teil in das Fundament hineinragt.

DAVID BRIDGE & Co.
RUBBER ENGINEERS
CASTLETON

Fig. 11

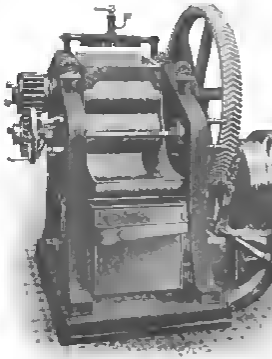
Digitized by Google

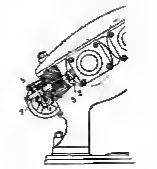
Fig. 12. Waschmaschine.

Diese Maschinen boten zwar den Fabrikanten nicht viel Neues, jedoch ist ihre Bedeutung nicht zu unterschätzen. Es dürfte allgemein üblich sein, von neuen Mischungen bei Benutzung neuer Kautschuksorten usw. zunächst einige Probestücke herzustellen, deren Eigenschaften mit den bekannten Prüfmethoden genau untersucht werden; derartige kleine Quantitäten lassen sich selbstverständlich mit den normalen Maschinen nicht in der richtigen Weise verarbeiten, es braucht beispielsweise nur darauf hingewiesen zu werden, daß die Wirkung der Heizung bei einem großen Walzwerk eine andere ist als bei einer der zu behandelnden Menge entsprechenden Maschine. Außerdem erhält man auch ein falsches Bild von der Dauer der Bearbeitung, ganz abgesehen von der Störung des Betriebes, die mit solchen Arbeiten verbunden ist.

Der in großen Stücken oder Blöcken in den Handel gebrachte Rohkautschuk muß in den Fabriken zunächst in kleine Stücke zerschnitten werden; dies ist nicht nur nötig, um etwaige Fremdkörper zu entfernen, sondern auch für das übliche Aufkochen, sowie die Weiterbehandlung mit der Waschmaschine erforderlich. Während diese Arbeit früher allgemein von Hand ausgeführt wurde, benutzt man heutzutage Maschinen. Eine solche Schneidemaschine hatten die Harburger Eisen- und Bronzewerke Akt.-Ges. in Harburg ausgestellt. Ein großes Kreismesser ist an einem Tisch gelagert, über den nur der obere Teil des Messers hervorragt, während der untere in einen Wasserbehälter taucht. Um Verletzungen der Arbeiter möglichst zu verhüten, ist das Messer soweit wie angängig in einen Schutzkasten eingeschlossen, der umklappbar auf dem Tisch befestigt ist.

Da es unmöglich erscheint, den Rohkautschuk in völlig reinem Zustande dem Fabrikanten zu liefern (denn selbst der Plantagenkautschuk wird auf dem Transport leicht, wenn auch nur in geringem Grade verunreinigt), so spielt das Waschen des Kautschuks eine erhebliche Rolle. Demgemäß waren sehr viele Waschmaschinen ausgestellt, man kann fast sagen, daß auf jedem Maschinenstande einige vorhanden waren. Während die nur für Plantagen bestimmten Handwaschmaschinen bereits früher erwähnt wurden, sollen nunmehr die maschinell getriebenen Maschinen erläutert werden, die in erster Linie für den Fabrikanten in Frage kommen. Die für Waschmaschinen besonders zweckmäßige Gruppenanordnung zeigte die Ausstellung der Bertrams Limited, Sciennes, Edinburgh. Drei Waschwalzwerke der bekannten Bauart waren nebeneinander angeordnet und wurden von einer gemeinsamen Welle angetrieben, auf der eine Reibungskupplung für jede Maschine vorgesehen war; als Antrieb dienten Zahnräder mit Winkelzähnen, die vollständig in Schutzrahmen mit Drahtgeflecht eingeschlossen waren, die auf der Seite der großen Zahnräder bis zum Fußboden geführt waren, eine Anordnung, die als sehr zweckmäßig bezeichnet werden kann. Zur Verstellung der vorderen Walze diente eine Handradwelle mit Schnecken, die in Schneckenräder auf den Schraubenspindeln eingriffen. Ebenfalls eine Gruppe von drei Waschwalzen war auf dem Stande der Firma David Bridge & Co. Ltd. in Manchester vorhanden; diese zeigt Fig. 12. Die Maschinen besitzen zwei nebeneinanderliegende Walzen von 228 mm Durchmesser und 304 mm Länge, sie werden durch Zahnräder mit gefrästen Winkelzähnen von einer Welle angetrieben, die 381 mm über dem Fußboden gelagert ist. Das Aus- und Einrücken jeder Maschine wird durch Reibungskupplungen bewirkt, die neuerdings fast allgemein für derartige Maschinen vorgeschlagen werden, da sie ein stoßfreies Einrücken der Walzen gestatten. Da bei der früheren Anordnung der Antriebswelle unter Flur für die Kupplungen Gruben vorgesehen werden mußten, in denen sich nicht selten Wasser, Schmieröl usw. ansammelte, wogegen aber Reibungskupplungen geschützt werden müssen, hatte die Verwendung dieser Kupplungen an Stelle von Klauenkupplungen die hohe Lagerung der Welle zur Folge. Der Fortfall von Gruben und die freie Anordnung der Welle sind vor allem vorteilhaft für Plantagen, wo lediglich Kulis als Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, denen meist jedes Verständnis für eine sorgfältige Behandlung der Maschinen fehlt. Wie aus Figur 12 zu ersehen ist, sind die Walzen bei der ausgestellten „Crown“ Bauart nahezu vollständig eingekapselt. Das Gehäuse besteht aus zwei aufeinandersitzenden Kästen aus verzinktem Eisenblech, die so zusammenpassen, daß zwischen beiden Kästen Wasser nicht nach außen treten kann. Dies wird in einfacher Weise durch eine Verlängerung des oberen Kastens, die in den unteren hineinreicht, bewirkt. Der gewaschene Kautschuk fällt in einen Kasten mit Siebboden, aus dem das ablaufende Wasser in einen größeren Behälter gelangt, in dem mehrere Siebe vorgesehen sind, die mitgerissene Kautschukstücke zurückhalten. Damit auch nur kleine Teilchen nicht verloren gehen, fließt das Wasser aus diesem Behälter durch ein am Boden angeordnetes Heberrohr ab, was dem schwimmenden Kautschuk nicht möglich ist. Außer dieser Gruppe waren noch einige einzelne Waschwalzwerke ausgestellt mit Walzen von 152 mm Durchmesser bei 304 mm Länge, 228 mm Durchmesser und 381 mm Länge und 304 mm stark, 381 mm lang. Je nach dem besonderen Zweck, dem die Maschinen dienen sollen, ob zum Auswaschen und Durcharbeiten von frischem Kautschuk, zur Herstellung von Fellen usw., werden die Walzen mit verschiedenartigen Riefelungen versehen oder glatt gedreht. Eine ganze Sammlung solcher Walzen war zu sehen.





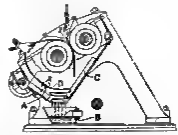


Fig. 13. Dreiwalzen-Waschmaschine.

Auf dem Stande von Bridge & Co. befand sich weiter eine Dreiwalzenmaschine, wie Figur 13 sie veranschaulicht. Bei diesem neuen Modell, das mit Rücksicht darauf, daß die Ausstellung unmittelbar nach der Krönung des englischen Königspaares eröffnet wurde, die Bezeichnung „Coronation model" trug, sind zwei Walzen vertikal übereinander angeordnet, während neben der oberen noch eine weitere Walze in der gleichen Horizontalebene gelagert ist. Demgemäß ist ein Walzwerk mit vertikal übereinander liegenden Walzen mit einem mit horizontal nebeneinander befindlichen Walzen vereinigt. Die Maschine kann daher entweder nur mit den beiden oberen Walzen, oder mit den beiden unteren allein arbeiten, oder in der Dreiwalzenmaschinen eigenen Weise mit sämtlichen Walzen eine wiederholte Bearbeitung des oben zugeführten Materials ausführen. Handelt es sich um das Waschen, so wird sowohl oben als auch unterhalb der Einzelwalze Waschwasser zugeführt. Die Ausbildung des die Walzen umschließenden Gehäuses entspricht im wesentlichen der „Crown" Bauart, nur sind natürlich die Vertikalwalzen auf beiden Seiten zugänglich, damit auch zwischen diesen das Material eingebracht werden kann. Der Sammelkasten für das Ablaufwasser ist dem beschriebenen gleich. Die Verstellung der Walzen erfolgt mittels Schraubenspindeln und Zahnrädern durch eine Handradwelle, die Antriebszahnräder mit winkelförmigen Zähnen werden von einer hochliegenden Welle durch einen Riemen getrieben unter Vermittlung einer Reibungskupplung.

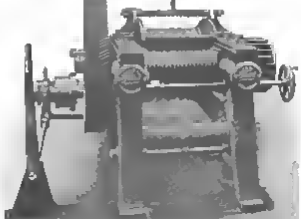
Fig. 16. Schraubenspindel am Waschwalzwerk.

Fig. 15. Schnitt durch Waschwalzwerk.

W. H. Cochrane & Co. in London hatten einige Waschwalzwerke ausgestellt mit Walzen aus nicht rostendem Material von 304 mm Durchmesser bei 381 mm Länge und 228 mm Durchmesser und 456 mm Länge. Die Antriebswelle war ebenfalls hoch gelagert und trug für jede Maschine eine Reibungskupplung. Die Stellspindeln für die Walzen wurden bei einer Maschine durch Schnecken und Schneckenräder gedreht, bei einer anderen mittels Handrädern, die direkt auf den Spindeln saßen. Ueber dem Walzenmund befand sich ein kleiner Einfalltrichter, unter den Walzen der übliche Sammeltrog.

Fig. 14. Waschwalzwerk.

Von den bisher beschriebenen Maschinen wesentlich verschieden und in mancher Hinsicht recht bemerkenswert waren die Waschwalzwerke der Howarth Erskine Limited in Singapore. Von einer dieser Maschinen gibt Figur 14 eine Ansicht. Die Walzen von 304 mm Stärke und 456 mm Länge sind schräg übereinander angeordnet und werden mittels Stahlgußzahnrädern von einer verhältnismäßig tiefliegenden Welle angetrieben. Für die ausgestellte Gruppe von zwei Walzen war ein Sauggasmotor von etwa 40 Pferdestärken vorgesehen. Unter den Walzen ist ein Trog aus hartem Holz be-



festigt, der den Spritzrohr für das Waschwasser und zwei Abstreichbleche aus Aluminium trägt. Da der Behälter unter den Walzen ebenfalls mit Holz ausgekleidet ist, findet keine Berührung des Kautschuks mit Eisen statt. Die zur Einstellung der unteren Walze dienenden Schraubenspindeln 1 (Figur 15) wirken nicht unmittelbar auf die Walzenlager, vielmehr ist es jedem eine Feder 2 eingeordnet, welche ein Nachgeben der Walze gestattet, wenn größere Fremdkörper zwischen die Walzen geraten. Auf jeder Spindel sitzt ein Schneckenrad 3, das mit einer Schnecke auf der Handradwelle 4 kämmt; eine Kupplung auf dieser Welle gestattet eine ungleichmäßige Verstellung beider Walzenlager. Die Schnecke und das Schneckenrad sind völlig in einem Gehäuse 5 eingeschlossen, in dessen in den Walzenbock hineinragenden rohrförmigen Teil sich das Gewinde für die Schraubenspindel befindet. Das vierkantige vordere Ende der Spindel tritt durch den das Gehäuse 5 verschließenden Deckel nach außen hindurch. Das Gehäuse ist mit wenigen Schrauben am Walzengestell befestigt, so daß die gesamte Einstellvorrichtung in kurzer Zeit abgenommen werden kann, ohne daß die Schneckenradanordnung irgendwie demontiert wird.

Wie aus dem Schnitt durch die Maschine, den Fig. 16 zeigt, hervorgeht, ist der Raum unter den Walzen durch einen Behälter C mit schrägen Vorder- und Hinterwand vollständig abgeschlossen. In diesen fallen die Kautschukstücke, welche die Walzen passiert haben, nach vorn, von wo sie der Arbeiter leicht herausnehmen kann. Am vorderen Teil des Behälters sind zwei Röhren A angebracht, aus deren gegeneinander gerichteten Spritzlöchern kräftige Wasserstrahlen spritzen. Beim Herausziehen des Kautschukfells D zwischen diesen Röhren hindurch wird dieses von beiden Seiten bespült, so daß freigelegte Unreinigkeiten abgewaschen und fortgeschwemmt werden. Hierdurch wird die Gefahr beseitigt, daß diese Teile zwischen den Walzen in den Kautschuk wieder hineingepreßt werden. Das durch den Siebboden des Behälters C abfließende Wasser gelangt in einen mit Ueberlaufrinne B versehenen Trog.

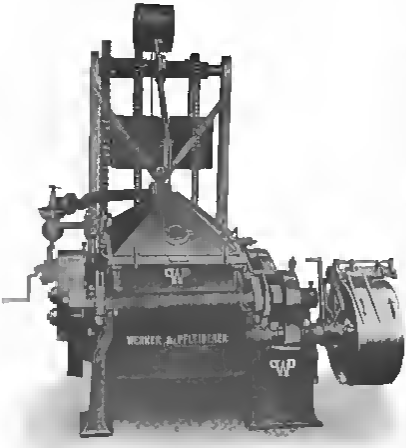
Hampson Bros. Limited in Manchester hatten auf ihrem Stande eine Waschwalze, deren geriefelte Walzen 203 mm Durchmesser und 304 mm Länge besaßen. Ihre Lagerzapfen waren sehr kräftig, nämlich etwa 140 mm stark. Der Antrieb erfolgte von einer tiefgelegenen Welle mittels Klauenkupplung; der Kraftbedarf der Maschine ist etwa 5 Pferdestärke.

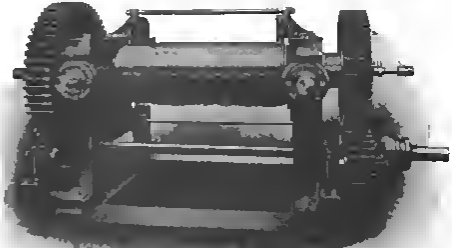
Fig. 17. Waschwalzmaschine

Fig. 16. Waschmaschine nach Kempter

Die bedeutende Ausstellung von **Francis Shaw & Co. Limited** in Manchester enthielt eine ähnliche Gruppe von Waschwalzen, wie in Figur 13 abgebildet ist. Von der hoch gelagerten Rückenwelle erhielten die einzelnen Maschinen Antrieb unter Vermittlung von Lamellenkupplungen, als Kraftquelle diente ein Gasmotor. Die Maschinen, von denen Figur 17 eine einzelne zeigt, besaßen Walzen von 406 mm Durchmesser und 457 mm Länge, die Antriebsräder hatten gefräste Winkelzähne. Einen geschickten Konstrukteur verrät die hier vorgesehene Einstellvorrichtung. Die Schnecken und Schneckenräder, welche die Stellspindeln drehen, sind vollständig in einem Hohlraum des Walzengestelles eingeschlossen, der eine Ölkammer bildet. Die Teile sind so erstens störenden Einwirkungen von außen entzogen worden, zweitens gut geölt, so daß die Abnutzung auf ein Minimum reduziert und der Gang des Mechanismus ein leichter ist, drittens ist eine Verletzung des Arbeiters durch das Getriebe ausgeschlossen, und wird von der Vorrichtung kein Raum an der Vorderseite der Maschine eingenommen. Die Walzen der Gruppe waren mit verschiedenen Riefelungen versehen, welche sich für die jeweilige Arbeit als zweckmäßig erwiesen haben. Es werden zum Waschen diagonal sich kreuzende tiefe Riefen (vgl. Fig. 17) empfohlen, oder parallel zur Achse und senkrecht dazu laufende, für die Vorbearbeitung des groben Rohkautschuks schraubenförmige oder sich kreuzende feine Riefen, sowie achsial angeordnete tiefe Rinnen und zum Auswalzen glatte Walzen oder solche mit feinen Längsriefen.

Das Interesse der Fachleute erregte besonders die von der **Werner, Pfleiderer und Perkins Limited** in Peterborough, einer Schwestergesellschaft der Firma **Werner & Pfleiderer** in Cannstatt-Stuttgart, ausgestellte **Waschmaschine nach Patent Kempter**





WERNER & PFLEIDERER
WP
WP

Fig. 19. Vakuum-Knetmaschine.

Die Bauart dieser Maschine ist bereits früher eingehend beschrieben worden (vgl. Kunststoffe Nr. 12 S. 223 und 24), ihre äußere Ansicht zeigt Figur 18. Die Maschine, welche im Betriebe vorgeführt wurde, hatte einen feststehenden Trog und faßte etwa 50 kg Rohmaterial, das in ungefähr 30 Minuten ohne wesentliche Tätigkeit des Arbeiters tadellos gewaschen wurde. Außer dieser in einem besonderen Raum befindlichen Maschine zeigte die genannte Firma eine Vakuum-Knet- und Trockenmaschine für Guttapercha, einen Mastikator und eine Lösungsmaschine. Die Vakuum-Knetmaschine ist in Figur 19 dargestellt. In einem kippbar angeordneten Troge sind die bekannten eigenartig geformten Knetschaufeln angeordnet, welche die Guttapercha ständig in Bewegung halten und durcheinandermischen, daß immer wieder andere Teile an die Oberfläche gelangen. Das Festhaften der Masse an den Wandungen des Troges wird dadurch verhindert. Die sich bildenden Dämpfe werden durch eine Luftpumpe beständig abgesaugt, so daß das Trocknen des Materials in kurzer Zeit beendet ist. Die ausgestellte Maschine war mit einer neuen Anordnung der Absaugeleitung versehen; diese war nämlich derart beweglich mit dem Deckel des Troges verbunden, daß zum Oeffnen der Maschine das Lösen einer Kupplung nicht mehr nötig war.

Während die Waschwalzen meist in mäßigen Dimensionen gehalten werden, da man zweckmäßig mehrere Walzen benutzt, durch die der Kautschuk nacheinander geführt wird, finden Mischwalzen mit sehr großen kräftigen Walzen immer mehr Verbreitung. Dementsprechend waren die ausgestellten Mischwalzen schwere große Maschinen. Die Mischwalze von Francis Shaw & Co. (Figur 20) hatte Walzen von 508 mm Durchmesser und 1270 mm Länge, die Stärke der Walzenzapfen betrug 330 mm. Jede Walze hatte besonderen Antrieb; das auf der vorderen Walze sitzende breite Zahnrad mit geraden Zähnen kämmte mit einem kleinen Rade auf einer Zwischenwelle. Diese trug mit der anderen Maschinenseite ein Zahnrad, das in das auf der Hauptwelle

Fig. 20. Mischwalze.

sitzende Zahnrad eingriff, welches wieder mit dem großen Zahnrade auf der hinteren Walze kämmte; das Rad auf der Hauptwelle war mit einem Teil einer Klauenkupplung verbunden. Die hohlen Walzen waren natürlich mit Heiz- und Kühleinrichtung versehen und wurden verstellt durch Schraubenspindeln mit Köpfen, die in bekannter Weise durch eine Stange gedreht werden können. Derartige Walzwerke werden nicht nur zum Mischen verwendet, sondern auch mit Vorteil zum Mahlen von Altgummi, der meist in dünne Felle ausgewalzt wird. Eine Maschine fast der gleichen Größe hatten auch David Bridge & Co. Limited ausgestellt. Hier war indessen der Antrieb anders ausgebildet; beispielsweise trug die Hauptwelle zwei Zahnräder, von denen das eine mit dem auf der Nebenwelle sitzenden kämmte, während das andere mit dem großen Rade für die Hinterwalze in Eingriff stand, eine Anordnung, die bei solchen schweren Maschinen erforderlich erscheint. Als Kupplung war ebenfalls eine Klauenkupplung vorgesehen. Parallel zur Walzenachse befand sich über den Walzen rund ein Schwingrahmen an einer drehbaren Stange. Letztere stand durch einen Hebelmechanismus mit einer Vorrichtung in Verbindung, die das Ausrücken der Kupplung besorgte. Eine verhältnismäßig kleine Bewegung des Schwingrahmens genügte, um diese Sicherheitsausrückung auszulösen und die Maschine anzuhalten. Derartige Vorrichtungen werden bekanntlich von den deutschen Gewerbeinspektionen und Berufsgenossenschaften allgemein vorgeschrieben.

Wie bereits früher erwähnt, sind für Versuche kleine Maschinen zweckmäßig; eine derartige Misch- und Mahlwalze war auf dem Stande der Firma Hampson Bros. Limited in Manchester zu sehen. Die Walzen, welche Zirkulationsröhren zur Heizung und Kühlung besaßen, waren nur 101 mm stark und 304 mm lang; die Dicke der Lagerzapfen betrug 70 mm. Wie bei den beschriebenen großen Maschinen war Antrieb für jede einzelne Walze vorgesehen. Das große Zahnrad auf der vorderen Walze, das ebenso wie die übrigen Räder gefräste gerade Zähne hatte, kämmte mit einem auf der Antriebswelle sitzenden Rade, während die hintere Walze von einer Nebenwelle angetrieben wurde. Da nun Mischen beide Walzen allgemein mit gleicher Geschwindigkeit umlaufen, für das Mahlen indessen ungleiche Umdrehung vorteilhaft ist, waren in den Antrieb für die Hinterwalze zwei verschiedene Uebersetzungen eingebaut, die mittels einer Kupplung abwechselnd eingeschaltet werden konnten. Die eine Uebersetzung drehte die Hinterwalze mit der gleichen Geschwindigkeit, welche die Vorderwalze hat, durch die andere wurde bewirkt, daß sich die Umdrehungszahlen beider Walzen wie 2½ zu 1 verhalten.

(Schluß folgt.)

Ueber künstlichen Kampfer.

Von Dr. Peter Lipp in Aachen.

(Schluß.)

Die zahlreichen technischen Verfahren, die im letzten Jahrzehnt ausgearbeitet worden sind, gründen sich fast alle auf längst bekannte Reaktionen. Sie lassen sich in zwei große Gruppen einteilen.

A. Man kann das Terpentinöl, das, wie eben bereits erwähnt, das Ausgangsmaterial bildet, zunächst in Pinenhydrochlorid verwandeln und aus diesem über Kampfen, Isobornylester und Isoborneol Kampfer gewinnen.

Schema A.

Pinen (Terpentinöl) → Pinenhydrochlorid → Kampfen → Isobornylester → Isoborneol → Kampfer.

Aus 100 G.-Teilen Terpentinöl werden so ca. 24,4 G.-Teile Kampfer gewonnen.[4]

B. Das Terpentinöl läßt sich auch direkt durch Behandeln mit organischen Säuren in die entsprechenden Ester des Borneols bezw. Isoborneols verwandeln. Die beiden Alkohole gehen dann durch Oxydation leicht in Kampfer über.

Schema B.

Pinen → Bornyl- u. → Borneol u. → Kampfer
(Terpentinöl) Isobornylester Isoborneol

Nach diesem kürzeren Verfahren liefern 100 Teile Terpentinöl etwa 25—28 Teile Kampfer.[5]

Das Terpentinöl ist bekanntlich der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil des Harzes von Koniferenarten, speziell solchen der Gattung Pinus. Das meiste Terpentinöl liefert Nordamerika, Frankreich und Rußland. Was die Qualität der Oele anlangt, d. h. ihren Gehalt an dem wertvollen Pinen, so steht das französische an erster Stelle. Gewonnen wird es fast ausschließlich in den Departements Landes und Gironde aus der dort heimischen Pinus maritima. Es ist linksdrehend zum Unterschied von dem meist rechtsdrehenden amerikanischen Terpentinöl, das hauptsächlich der Pinus palustris (Long leaf pine oder Southern pitch pine) entstammt.

Die nun folgende Zusammenstellung aus der Patentliteratur kann natürlich unmöglich eine erschöpfende Bearbeitung dieses Gebietes bezwecken. Aus der stattlichen Zahl von patentierten Verfahren, die sich oft nur unwesentlich voneinander unterscheiden, sind nur die typischen herausgegriffen.

Darstellung von Pinenhydrochlorid. Vorbedingung für gute Ausbeuten ist eine gründliche Entwässerung des Terpentinöles. Diese wurde außer durch Chlorkalzium und Kalziumkarbid meistens durch metallisches Natrium bewirkt, ein Verfahren, das allerhand Uebelstände mit sich bringt. Das D. R. P. Nr. 211799 sucht diese dadurch zu umgehen, daß es als Ersatz des Natriums Kalziumspähne vorschlägt. In das so getrocknete Terpentinöl leitet man dann unter guter Kühlung trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Neben der Bildung von Pinenhydrochlorid, bei welcher ein Molekül HCl mit einem Molekül Pinen in Reaktion tritt, spielen sich dabei aber auch noch andere Reaktionen ab; vor allem entsteht das flüssige Dipentendihydrochlorid, das für die Kampferfabrikation wertlos ist. Pinenhydrochlorid bildet eine farblose, in ihrem Geruch an Kampfer und Pinen erinnernde Masse von paraffinartiger Konsistenz, die die Eigenschaft besitzt, im ungereinigten Zustande beim Aufbewahren allmählich HCl abzuspalten. Es ist daher eine Reinigung erforderlich entweder mit Kaliumpermanganat (2 Gewichtsprozente) unter schwacher Erwärmung (Fr. P. Nr. 346618) oder durch Erhitzen mit Verseifungsmitteln, die Pinenhydrochlorid selbst nicht angreifen. In letzterem Falle müssen dann die öligen Nebenprodukte durch eine Nachbehandlung mit starker Schwefelsäure zerstört werden (D. R. P. Nr. 175662, Zusatz Nr. 182044). Erwähnt sei noch, daß diese Stufe der Kampferfabrikation die wenigst rationelle ist; denn selbst die besten französischen Terpentinöle liefern nicht mehr als 65—70 % ihres Gewichtes an festem Chlorhydrat.

Darstellung von Kampfen. Der Weg, der vom Pinenhydrochlorid zum Kampfen führt, hat eine schon

---

[4] O. Schmidt, Chem. Industrie 1906 S. 242.
[5] O. Schmidt l. c.

längst bekannte, von **Berthelot** entdeckte Reaktion zur Grundlage. Man entzieht dem Bornylchlorid ein Molekül Salzsäure durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln. Zu diesem Zwecke sind zahlreiche anorganische und organische Verbindungen basischer Natur in Vorschlag gebracht und patentiert worden. Nach einem Verfahren der **Chemischen Fabrik auf Akt. (vorm. E. Schering)** erhitzt man Pinenchlorhydrat mit Ammoniak allein oder einer alkoholischen oder wässerigen Ammoniaklösung im Autoklaven auf 210°—220°[1]). Eine Dampfdestillation und Fraktionierung liefert reines chlorfreies Kamphen mit 95 % Ausbeute (D. R. P. 149791). In einem anderen Patente der gleichen Firma (D. R. P. Nr. 154107) werden sekundäre Basen der aliphatischen Reihe und zyklische Amine vorgeschlagen, wie Piperazin und Piperidin. Zum gleichen Zwecke dienen auch tertiäre Stickstoffbasen, z. B. Chinolin oder hochsiedende Pyridinbasen (D. R. P. Nr. [illegible] **Dr. Ch. Weizmann und the Clayton Aniline Co. Lim.**). Die früher angewandten Methoden, wie die Behandlung mit alkoholischem Kali (**Riban und Berthelot**), Kaliumazetat und Essig (**Wallach**), Anilin (**Brühl, Ullmann**), Natriumphenolat oder -stearat (**Berthelot, Riban**) sind teils umständlich, teils liefern sie kein chlorfreies Produkt. Ein Verfahren der **Badischen Anilin- und Sodafabrik** (D. R. P. Nr. 189867) basiert auf einer von **Reychler** entdeckten Reaktion; als Salzsäureabspaltungsmittel dienen in diesem Falle die Alkalisalze von Phenolen oder Naphtholen. Arbeitet man im Autoklaven bei ca. 160°, so ist es nicht nötig, die erwähnten Salze in wasserfreiem Zustand darzustellen, sondern es genügt eine wässerige Lösung derselben auf Pinenhydrochlorid einwirken zu lassen. Die Verunreinigung des gebildeten Kamphens durch das bei der Wasserdampfdestillation mit übergehende Phenol vermeidet ein Verfahren (D. R. P. Nr. 197346), welches das Phenol ersetzt durch die Erdalkalisalze der Amido-aromatischen Sulfosäuren. Schließlich sei noch die Methode von **Béhal, Magnier und Tissier** (D. R. P. Anmeldung 37322) erwähnt, wonach Pinenhydrochlorid mit Bleiazetat in Eisessiglösung im Autoklaven auf 140° erhitzt, Kamphen liefert. Der nach diesen Verfahren gewonnene Kohlenwasserstoff stellt eine paraffinartige, farblose Masse dar, deren Schmelzpunkt je nach der Reinheit zwischen 40 und 50° liegt. Die Ausbeuten sind recht gute. Sie schwanken nach verschiedenen Angaben zwischen 80 und 95 % der Theorie.

Um vom Kamphen zum Kampfer zu gelangen, stehen nun zwei Wege offen:

I. **Die direkte Oxydation des Kamphens.** Nach dem erloschenen D. R. P. Nr. 64180 (E. P. 3555 **J. C. Richardson**) soll sie durch Ozon bzw. ozonhaltige Luft bewirkt werden können. Diese Angabe steht in Widerspruch mit der von wissenschaftlicher Seite festgestellten Tatsache, daß Kamphen bei der Ozonbehandlung hauptsächlich Kamphenilon, ein um CH_2 ärmeres Keton liefert (**Semmler, Harries und Palmén** D. R. P. Anmeld. 12692). Chromsäuregemisch dagegen führt Kamphen in Kampfer über. Da jedoch die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig lassen, zieht man es vor, das Kamphen zu hydratisieren.

II. **Isobornylester aus Kamphen.** Vor allem sei hier das elegante Verfahren von **Bertram und Walbaum**[2]) (D. R. P. Nr. 67255 erloschen) erwähnt, wonach Kamphen beim Digerieren mit Eisessig und 60 %iger Schwefelsäure bei 50° in vorzüglicher Ausbeute (86 %) Isobornylazetat liefert. Ein zweites sehr wichtiges Verfahren (D. R. P. Nr. 175097 und 178934 **Chemische Fabrik von Heyden**) besteht darin, daß man Kamphen mit der gleichen Menge Salizylsäure oder der entsprechenden Menge anderer Monooxykarbonsäuren während 50 Stunden auf 110°—130° erhitzt. Unveränderte Salizylsäure läßt sich durch kalte Sodalösung entfernen, aus dem Rückstand die Verunreinigungen durch Wasserdampf abblasen und so der Isobornylester in reinem Zustand gewinnen. Ein sehr originelles Verfahren endlich (D. R. P. Nr. 212893, Dr. **Schmitz & Co. Düsseldorf**) gründet sich auf eine von **Kachler und Spitzer** gemachte Beobachtung. Wenn man nämlich Kamphen in einem Lösungsmittel löst, das auch Wasser aufzunehmen vermag (Azeton, Methyläthylketon usw.) und mit Kondensationsmitteln (Mineralsäuren und besonders org. Sulfosäuren) auf 100° erhitzt, so wird ein Teil (30—40 %) glatt zu Isoborneol hydratisiert.

Isoborneol aus Isobornylestern. Die Verseifung der nach den beiden ersten Methoden gewonnenen Isobornylestern zum Alkohol mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien oder mit Kalk gelingt mit ca. 98 % Ausbeute[1]).

Isobornyl- und Bornylester aus Pinenhydrochlorid. Eine ganze Reihe von Verfahren bezweckt bei der Darstellung von Borneol und Isoborneol bzw. deren Ester die Isolierung des Kamphens zu umgehen und so den Prozeß abzukürzen. So soll sich nach **J. C. Richardson** (E. P. Nr. 5549) Pinenhydrochlorid durch Erhitzen mit freiem Alkali und Natriumformiat direkt in Borneol und Isoborneol überführen lassen. Nach D. R. P. Nr. 154635 (**Heyden**)[2]) erreicht man dies dadurch, daß man das Pinenhydrochlorid mit fettsaurem Zink, Kupfer oder Eisen und einem Ueberschuß der betreffenden Fettsäure bei Wasserbadtemperatur unter gewöhnlichem Druck erhitzt. Durch gleichzeitigen Zusatz von Chlorzink wird die Reaktion begünstigt. Im Prinzip ganz ähnlich ist das Verfahren, welches die Gesellschaft „**Le Camphre**" in Bonnières sur Seine (Seine et Oise) anwendet (Fr. P. Nr. 370293, Zusätze 8297 und 9489, **Dubosc**). Pinenhydrochlorid wird mit Natrium-, Kalium-, Aluminium- oder Bleiformiat und einer bestimmten Menge freier Ameisensäure (80 %ig) gut gemischt und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird entweder im Autoklaven oder durch Zusatz eines Kondensationsmittels wie Chlorzink, Schwefelsäure zu Ende geführt. Als Zwischenstufe tritt auch hierbei Kamphen auf, indem das Metallformiat dem Pinenhydrochlorid Salzsäure entzieht. Die überschüssige Ameisensäure lagert sich dann ganz ebenso wie die Essigsäure beim Verfahren von Bertram und Walbaum unter Bildung von Isobornylformiat an. Würde nämlich der Vorgang in einer einfachen Umwandlung des Haloidäthers in einen Ameisensäureester bestehen, so müßte optisch aktives Bornylformiat gebildet werden. Auch die so vielfach verwendbaren Grignardschen Organomagnesiumverbindungen sind für unsere Zwecke von **A. Hesse** (D. R. P. Nr. 182943 und 193177) herangezogen worden. Läßt man nämlich eine absolut ätherische Lösung von Pinenhydrochlorid auf Magnesium in Aether einwirken, so entsteht unter Auflösung des Metalls Bornylmagnesiumchlorid. Um gute Ausbeuten zu erzielen, muß man Katalysatoren, wie z. B. Jod, zusetzen oder das Magnesium vorher mit leicht angreifbaren Halogenalkylen in Reaktion bringen. Der Aether läßt sich dann auch durch Toluol, Xylol usw. ersetzen. Ausbeute 85 bis über 90 %. Das Bornylmagnesiumchlorid hat nun, wie **Barbier und Grignard** und unabhängig von ihnen **A. Hesse** entdeckten, die merkwürdige Eigenschaft, sich durch Sauerstoff und selbst schon durch Luft oxydieren zu lassen. Durch Säuren läßt sich die oxydierte Organomagnesiumverbindung in Borneol und Chlormagnesium zerlegen. Dieses Borneol (und auch der bei der Weiterverarbeitung daraus entstehende Kampfer) ist optisch aktiv

---

[1]) Interessant ist, daß in alkoholischer Lösung als Nebenprodukt etwas Bornyläthyläther entsteht.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 49 II. S. 1 (1894).

[1]) O. Schmidt, l. c.

[2]) Zusätze: 185933, 187684, 189261, [illegible]

gized by Google

Bornyl- bezw. Isobornylester aus Pinen. Besonderes Interesse beansprucht hier das Verfahren der **Ampère Electrochemical Company** in Jersey City (D. R. P. 134553 erloschen), weil es einer der ersten war, nach dem künstlicher Kampfer im großen hergestellt wurde.[1] Es gründet sich auf die Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf getrocknetes Pinen bei etwa 120° bis 130°. Der Vorgang ist kein durchsichtiger, es verlaufen daher mehrere Reaktionen nebeneinander. Aus den intermediär auftretenden Anlagerungsprodukten von Oxalsäure und Ameisensäure (durch Spaltung der Oxalsäure entstanden) an Pinen soll durch Wasser- und Kohlenoxydabgabe direkt Kampfer und Borneol gebildet werden. Der Hauptsache nach besteht jedoch das Einwirkungsprodukt aus Estern des Borneols und Isoborneols. Sie lassen sich mittels Aetzkalk verseifen, durch Wasserdampf aus der Reaktionsmasse abtreiben und durch Ausfrieren und Zentrifugieren aus dem Destillate isolieren.[2] Nach einem ganz ähnlichen Verfahren arbeitet die **Portchester chemical Company** in New-York (A. P. 698761). Weiter oben schon wurde erwähnt, daß sich Kamphen durch Erhitzen mit aromatischen Monooxykarbonsäuren in Isobornylester überführen läßt. Pinen liefert bei der gleichen Behandlung die entsprechenden Bornylester gemischt mit wenig Isobornylestern. An Stelle von Salizylsäure läßt sich mit Vorteil auch O-Chlorbenzoesäure anwenden.[3]

Oxydation von Borneol und Isoborneol bezw. ihrer Ester zu Kampfer.

Die Oxydation der beiden sekundären Alkohole zum Keton bildet die letzte Stufe der technischen Kampferdarstellung auf künstlichem Wege. Als Oxydationsmittel lassen sich verwenden: Salpetersäure (**Montgolfier**), Chromsäure oder Kaliumpermanganat in Eisessiglösung (**Bertram und Walbaum**, **Semmler**), Permanganat in schwefelsaurer Lösung (D. R. P. Nr. 197161 Bad. Anilin- und Sodafabrik). Nach Majewski kann man sie auch in neutraler bezw. schwach alkalischer Lösung durchführen. Man löst Isoborneol in einem gegen Oxydationsmittel beständigen Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Petroläther und behandelt unter gutem Durchrühren mit einer 1%igen Permanganatlösung (D. R. P. Nr. 157590 **Schering**). Diese Methode soll einen sehr reinen Kampfer liefern mit 95% Ausbeute.

Die lästigen Reduktionsprodukte der Oxydationsmittel (Mangansuperoxyd, Chromoxydsalze) umgeht man, wenn man Borneol oder Isoborneol in geeigneten indifferenten Lösungsmitteln mit Ozon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert (D. R. P. Nr. 161306 **Schering**). Den gleichen Dienst leistet Sauerstoff bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen, wie metallischem Kupfer (D. R. P. Nr. 161523, 166722 **Schering**). Weit glatter und schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Oxydation mit Luftsauerstoff, wenn man das Isoborneol zunächst mit Natrium oder Kalzium in Toluol in das entsprechende Alkoholat verwandelt (D. R. P. Nr. 203791 **Dr. Schmitz & Co.**). Merkwürdigerweise läßt sich die Oxydation auch mit Chlor bei Anwesenheit (D. R. P. Nr. 177290 **C. F. Boehringer & Söhne**) oder auch bei Abwesenheit von Wasser durchführen (D. R. P. Nr. 177291, 179738). Nur ist dabei sorgfältig jeder Ueberschuß an Chlor zu vermeiden, da dieser auf fertig gebildeten Kampfer chlorierend wirkt. Wird Isoborneol oder Borneol bei Anwesenheit von starken Basen, wie Aetznatron oder Kalk, auf ca. 250° erhitzt, so läßt es sich durch viele Metallsuperoxyde oder Oxyde (Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Nickeloxyd und besonders Kupferoxyd) unter Wasserstoffabspaltung glatt in Kampfer überführen. Die Metalloxyde spielen dabei lediglich die Rolle eines Katalysators. Das Verfahren kann man auch auf die Ester der beiden Alkohole anwenden, wodurch zwei Operationen in eine zusammengezogen werden (D. R. P. 203792 **Dr. Schmitz & Co.**). Das gleiche Ziel war schon früher durch das D. R. P. 158717 (**Schering**) angestrebt worden, scheint aber nicht bei beiden Alkoholen zu gleich guten Resultaten geführt zu haben.

Reinigung des Kampfers. Schließlich sei noch eine Methode zur Reinigung natürlichen wie künstlichen Kampfers erwähnt (D. R. P. Nr. 164507 **A. Hesse**), die darauf beruht, daß Kampfer sich in 45%iger Schwefelsäure unverändert auflöst, während dies die beigemengten Verunreinigungen nicht tun. Diese lassen sich daher entweder direkt abfiltrieren oder mit wenig Benzol ausschütteln. Den gereinigten Kampfer gewinnt man aus der schwefelsauren Lösung wieder durch Ausfällen mit Wasser.

Es darf nun freilich nicht verschwiegen werden, daß manche dieser Patente nur eine beschränkte oder gar keine Anwendung in der Technik fanden oder finden. Vielfach dürfte wohl auch nach nicht patentierten, geheim gehaltenen Verfahren gearbeitet werden, die aber im Prinzip von den oben geschilderten nicht abweichen. Die mehr oder minder großen Vorzüge der einzelnen geschützten Verfahren in rein fabrikatorischer Hinsicht sollen hier nicht näher erörtert werden. Diesbezüglich sei auf einen interessanten Artikel von **G. Blanc** „Le camphre synthétique. Son avenir industriel"[1] verwiesen, in dem die praktische Verwendbarkeit der verschiedenen Methoden einer vielleicht sehr zutreffenden Kritik unterzogen wird.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, liefern alle besprochenen Methoden mit Ausnahme derjenigen von **A. Hesse** einen racemischen Kampfer. Für seine Verwendung in der Industrie des Zelluloids, des rauchschwachen Pulvers, des „Pegamoids" usw. ist dies belanglos, dagegen nicht für seine therapeutische Verwendung, da ja bekanntlich die optisch aktiven Formen eines Körpers oft eine ganz andere physiologische Wirkung zeigen als die Racemform. Es gibt nun ein sehr einfaches Unterscheidungsmerkmal zwischen natürlichem und künstlichem Kampfer. **P. Robinson**[2] hat nämlich gefunden, daß Japankampfer mit Vanillinsalzsäure bei Wasserbadtemperatur eine grün bis blaue Färbung gibt, während der künstliche Kampfer dies nicht tut. Die Verunreinigung des Naturproduktes, welche die Reaktion verursacht, ist vielleicht eine den Phloroglukotannoiden nahestehende Substanz (**O. Tunmann**).

Zum Schlusse sei noch einiges erwähnt über die Statistik der Kampferproduktion und die Preisverhältnisse in den letzten 3—4 Jahren. Nachdem sich die Kampferpreise bei der Knappheit des Artikels etwa zwei Jahre (1907—1908) auf einer enormen Höhe gehalten hatten, stieg die Ausfuhr aus Japan im Jahre 1909 auf das Doppelte. Zugleich erfolgte ein Preissturz auf 370—280 Mk. pro 100 kg und heute kostet 1 kg etwa 3,60 Mk. Ich will es dahingestellt sein lassen, ob die starke Entwertung des Kampfers lediglich durch das Auftreten des Kunstproduktes verursacht wurde. Tatsache ist aber, daß die japanische Monopolverwaltung teilweise sogar mit Verlust arbeitet, um den künstlichen Kampfer niederzuhalten. Unter solchen Umständen hat natürlich die Industrie des künstlichen Kampfers **gegenwärtig** einen harten Stand, zumal da auch die Terpentinölpreise ziemlichen Schwankungen unterworfen sind und die zahlreichen Kampferersatzmittel[3] eine nicht zu vernachlässigende Konkurrenz bilden.

Ich möchte nicht schließen, ohne Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. Bredt für die Ueberlassung eines reichen literarischen Materials herzlich zu danken.

---

[1] Die Firma mußte nach kurzer Zeit ihren Betrieb wieder einstellen.

[2] 100 Teile Terpentinöl liefern nach diesem Verfahren 25 Teile Kampfer. Cutting, Scient. Amer. 1903 S. 368.

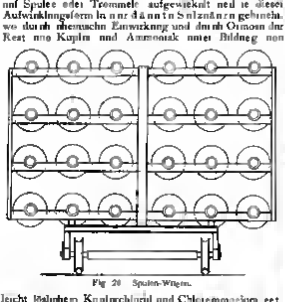
[3] O. Schmidt l. c.

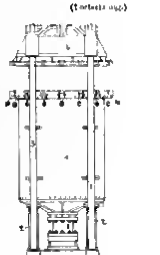
[1] Revue générale des Sciences 1910 p. 721.

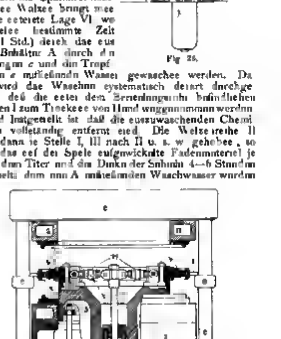
[2] Chem. Zentralbl. 1907 II 438.

[3] O. Kausch, Verfahren zur Herstellung plastischer Massen, Diese Zeitschr. 1911 Nr. 6 S. 86.

Digitized by Google







Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren.

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz. (Fortsetzung.)

III. Das Waschen, Trocknen und Umwickeln der Fäden.

Nach dem ältesten Kupferoxydammoniak-Verfahren, das uns durch die französische Patentschrift Despeissis bekannt wurde, wird der Faden in Salzsäure gesponnen, auf Spulen oder Trommeln aufgewickelt und in dieser Aufwicklungsform in nur dünnen Salzsäuren gebracht, wo durch chemische Einwirkung und durch Osmose der Rest von Kupfer und Ammoniak unter Bildung von leicht löslichem Kupferchlorid und Chlorammonium entfernt wird. Despeissis sagt dann weiter in seinem Verfahren: Dieses Salzsäurebad kann durch jedes andere Bad ersetzt werden, welches chemisch ebenso wirkt und mit Kupfer und Ammoniak lösliche Verbindungen gibt; man könnte ebensogut heißes Wasser benutzen und das Kupfer elektrolytisch wiedergewinnen. Den durch methodisches Waschen vollständig gereinigten Faden trocknet man in einem Trockenapparat oder durch heiße Luft, um ihn dann umzuspulen, zu zwirnen und zuletzt durch Abhaspeln in Strangform zu bringen, wie Kokonfäden zu titrieren, zu färben und zu verweben.

Fig. 20. Spulen-Wagen.

Im Anschluß an dieses Verfahren wäscht Dr. Pauly das aufgewickelte Material ebenfalls auf der Spule aus und haspelt die reinen Fäden unter gleichzeitiger Trocknung um. — Im Großbetrieb wird die Weiterbehandlung der Kupferoxydammoniak-Zellulosefäden wie folgt vorgenommen. Die von der Spinnmaschine beim Abzug auf kleinen Glasspulen werden auf Spulenwagen (Fig. 20) oder auf einer Hängebahn nach dem Wäschereiraum gebracht. Durch die Fig. 21, 22, 23 und 24 ist eine Wäscherei-Einrichtung und Anlage dargestellt. Die auf den Spulenwagen von der Spinnerei zugeführten Spulen werden auf die Holzgestelle H I I (Fig. 23 und 24) gelegt und von da auf eine Waschbank K gebracht, die für sechs übereinanderliegende Walzen angeordnet ist. Die Fig. 25 und 26 stellen eine größere Vorderansicht und Schnitt eines solchen hölzernen Waschgestelles dar. Die von der Spinnerei kommenden Walzen bringt man in die unterste Lage VI, wo sie eine bestimmte Zeit ($^{1}/_{2}$—1 Std.) durch das aus dem Behälter A durch die Leitungen *c* und die Tropfröhren *e* zufließende Wasser gewaschen werden. Dabei wird das Waschen systematisch derart durchgeführt, daß die unter dem Berieselungsrohr befindlichen Walzen I zum Trocknen von Hand weggenommen werden, sobald festgestellt ist, daß die auszuwaschenden Chemikalien vollständig entfernt sind. Die Walzenreihe II wird dann an Stelle I, III nach II u. s. w. gehoben, so wird das auf der Spule aufgewickelte Fadenmaterial je nach dem Titer und der Dicke der Schicht 4—6 Stunden berieselt; dem von A zufließenden Waschwasser werden

Fig. 21—24. Wäscherei-Einrichtung und Anlage.

Fig. 25.

Fig. 26.

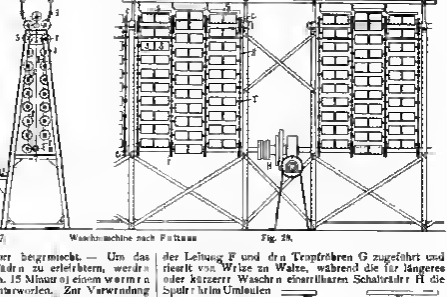


Fig. 27. Waschmaschine nach Foltzer. Fig. 28.

geringe Mengen Essigsäure beigemischt. — Um das spätere Abhaspeln der Fäden zu erleichtern, werden die Walzen kurze Zeit (ca. 15 Minuten) einem warmen Seifenbad von 50° C unterworfen. Zur Verwendung kommt Marseiller- oder Stockhaumseife, die dann später aus den Strähnen ausgewaschen wird. Zum Seifen der Fäden dient das in Fig. 23 in Oberansicht dargestellte kürzere Holzgestell L und die Holz- oder Steingutbehälter BB, aus denen die Flüssigkeit zugeführt wird; die Kanäle GG dienen zum Abführen des Waschwassers. — Dieses Verfahren von Dr. Fremery und J. Urban der Glanzstoffabriken hat sich in der Praxis gut bewährt.

Eine Verbesserung wird durch die in der Fig. 27 und 28 dargestellte Waschmaschine nach J. Foltzer (Maschinenfabrik Wenzelius und Schlüsselburg in Metz-Sablon) insofern erzielt, daß das mit vieler Handarbeit verbundene Hochheben der Walzen von der Maschine besorgt wird. Die hier etwas kleineren Zelluloidspulen S werden auf einem endlosen Band A aufgelegt und gelangen im Umschaltmoment — den der Arbeiter so nicht abzuwarten hat — auf die endlosen Ketten BB, welche über Kettenrollen CC gelegt sind und ihre Bewegung vom Zentralantrieb H erhalten. Auf jedes dritte oder vierte Kettenglied ist eine nach außen offene Oese E eingesetzt, zur Aufnahme der Stäbe T, auf welchen eine, zwei oder mehrere Spulen SS aufgeschoben wurden. — Die Waschflüssigkeit wird von der Leitung F und den Tropfröhren G zugeführt und rieselt von Walze zu Walze, während die für längeres oder kürzeres Waschen einstellbaren Schalträder H die Spulen beim Umlaufen der endlosen Ketten schrittweise heben. Die Spulen werden auf der einen Seite der Maschine eingelegt, durch zwei oder mehrere Bäder behandelt und auf der entgegengesetzten Seite abgenommen. — Die so ausgewaschenen Fäden werden nun auf den großen Glas- oder Zelluloidspulen getrocknet (Patent Fremery und Urban), wobei der Widerstand der zylindrischen Walze eine sehr gleichmäßige Spannung erzeugt.

Fig. 29. Spulmaschine.

Fig. 30.

Fig. 31.

Das Trocknen auf den Walzen wird bei verhältnismäßig niederer, etwa 40° C nicht übersteigender Temperatur vorgenommen, dauert je nach der Dicke der Schicht und dem Titer des Fadens 12—18 Stunden und kann durch verstärkten Luftwechsel beschleunigt werden. Hingegen würde eine hohe Temperatur eine mürbe glanzlose Masse ergeben. Die Trockenräume sind so eingerichtet, daß die nassen aus der Wäscherei bezogenen Walzen auf der einen Seite hineingebracht und auf Holzgestelle gelegt werden, während auf der anderen Seite die zuletzt trocken gewordenen Walzenreihen einer vorhergehenden Füllung entfernt werden; es wird so an Zeit, Platz und Wärme gespart.

Die aus der Trockenkammer entnommenen Walzen werden nun auf Spulenwagen in die Spulerei befördert, wo der Faden von den großen Glasspulen auf kleine Holzspulen umgespult wird. Das Umspulen hat

Fig. 32.

Fig. 33. Spulenhalt.

Fig. 34. Holzspule.

den Zweck, ein Zwirnen der Fäden zu ermöglichen und kann für ungezwirntes Material der Faden von der Holzspule sofort in Strangform gehaspelt werden. Die Fäden beim Abnehmen von den großen und schweren Glasspulen direkt zu zwirnen, um so das Umspulen zu umgehen, ist bis jetzt in der Praxis nicht durchgeführt worden.

Die Spulmaschinen bestehen aus einem Tisch E (Fig. 29, 30 und 31), auf dem die Glaswalzen A aufgestellt werden. Der Faden K wird hierbei, wie aus der Fig. 27 zu ersehen ist, durch einen leichten Flügel von der Walze A abgezogen, über eine Rolle D und den Fadenführer H geführt und auf die kleinen Holzspule B aufgewickelt. Die Spule B ist auf einer Spindel aufgesteckt und wird beim Auflegen von der Scheibe C mitgenommen. Die Arbeiterin hat beim Reißen des Fadens das auf der Glaswalze A zurückgebliebene Ende mit dem abgerissenen Fadenende an der Holzspule B sorgfältig zu knüpfen und die vollgesponnenen Spulen auszuwechseln. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Luft im Spulsaal durch eine geeignete Wasserzerstäubungsanlage auf dem nötigen Feuchtigkeitsgehalt erhalten bleibt, wodurch die Tagesproduktion bis zu 50% erhöht werden kann. Für die verschiedenen Titer der gesponnenen Seide sind im Fabriksraum Tarife angeschlagen, nach denen die Spulerinnen bezahlt werden. Um dies durchzuführen, erhält jede Arbeiterin ein numeriertes Spulenbrett (Fig. 32 und 33), auf dem z. B. 21 leere Spulen aufgebracht sind. Das Brett wird mit den leeren und nachher mit den vollen Spulen abgewogen, die Differenz ergibt das Gewicht der Seide, das bei der Lohnberechnung in Betracht kommt. Ebenso wird auch beim Zwirnen und Haspeln verfahren, hingegen werden fehlerhafte Fäden im Taglohn verarbeitet. Die Fig. 34 veranschaulicht eine auf der Spindel A der Spulmaschine aufgesteckte Holzspule B. (Fortsetzung folgt.)

Referate.

[illegible], E. J., Regenerieren und anderweitige Verwertung von vulkanisierten Kautschukabfällen. (Die Gummi-Industrie IV. Jahrg. Nr. 1, 2 und 3.)

Dieser bespricht in ausführlicher Weise die verschiedenen Systeme der Kautschukregeneration und gibt zum Schluß eine äußerst interessante Uebersicht der Patente, welche die Kautschukregeneration betreffen. Sie sollen wegen ihrer besonderen Wichtigkeit im Nachfolgenden wiedergegeben werden.

Deutschland

Nummer d. Patents	Datum	Patentinhaber	Titel des Patents	Klasse	Kurze Inhaltsangabe
3 859	24. 4. 1878	L. Dannewitz und B. D. Köhler	Verfahren zur Benutzung des Kautschuköls, welches aus alten Gummiwaren gewonnen wurde	21	Das durch Destillation von Altgummi gewonnene und gereinigte Kautschuköl wird mit oder ohne Zusatz von Pflanzenölen als Kautschukersatz oder Zusatzstoff zu Gummimischungen benutzt.
9 910	4. 9. 1879	L. Meyer	Verfahren zur Wiedergewinnung des Gummis aus gebrauchtem vulkanisierten Gummi	22	Wasserdampf wird über geschmolzenen Altkautschuk geleitet.
18 136	22. 11. 1881	N. C. Mitchell	Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Abfällen von Gummiwaren	39	Behandlung der Abfälle mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, eventl. bei gleichzeitiger Dampfeinleitung.
62 961	2[illegible]. 2. 1891	A. F. B. Grunow	Entschwefelungs-Verfahren für vulkanisierten Gummi, Guttapercha und dergl.	39	Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und kohlenstoffhaltigem Eisen, vor dem Kochen mit Alkalilauge.
75 061	14. 10. 1893	Michelin & Cie.	Verfahren zum Entvulkanisieren von vulkanisiertem Kautschuk	39	Behandlung mit Metallen oder Legierungen und Lösungsmitteln, welche gegen Gummi und Metalle indifferent sind, in der Wärme.
99 600	27. 10. 1897	Deutsche Gummi-Gesellschaft, G. m. b. H.	Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem Weichgummi	39	Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Homologe dienen als Lösungsmittel, die entweder in Form wasserlöslicher Salze oder durch Lösungsmittel vom Gummi getrennt werden.
104 354	10. 12. 1898	M. Ziegler	Aufarbeitung von unbrauchbar gewordenem Kautschuk	39	Gewaschener Kautschuk wird in folgende Lösungen getaucht: in heiße wässerige Brechweinstein- und Chlorkalziumlösung, dann in kalte Lösung von Gerbsäure und Sulfiten, dann in heißes, wässeriges Gemisch der 3 Chemikalien.
109 821	9. 7. 1898	Dr. O. Rickmann	Verfahren zum Verarbeiten von Gummiabfällen	39	Behandlung der Abfälle mit Leinöl bis zur Auflösung und darauffolgende Vulkanisation.
112 01[illegible]	16. 6. 1898	A. E. J. V. J. Theilgaard	Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha und dergl.	39	Zur Entschwefelung dient eine Natriumsulfidlösung.
[illegible]	[illegible]. 5. 1899	A. E. J. V. J. Theilgaard	Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha und dergl.	39	Zur Entschwefelung dienen Lösungen von Cyaniden, z. B. Cyankalium, bei mäßiger Wärme.
116 013	16. 5. 1899	D. J. Caselmann	Verfahren zum Regenerieren von Weichgummi	39	Das Material wird mit Phenol oder seinen Homologen bis zur Bildung einer Emulsion erwärmt, dann letztere längere Zeit bei 120—170° erhitzt. Alkalien scheiden den Kautschuk aus der Lösung ab.
116 12[illegible]	30. 6. 1899	A. H. Marks	Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk	39	Der Kautschuk wird mit Aetzalkalilaugen unter Dampfdruck erhitzt.
119 637	4. 10. 1900 (Zus.-P. z. 110 635)	Dr. Zühl & Eisemann	Herstellung eines Kautschuk- und Guttaperchaersatzes	39b	Kautschukabfälle in Naphthalin gelöst, werden mit chinesischem Holzöl und Harz vermischt. Das Naphthalin wird mit Wasserdampf abdestilliert und die Masse vulkanisiert.

Digitized by Google

Nummer d. Patente	Datum	Patentinhaber	Titel des Patents	Klasse	Kurze Inhaltsangabe
120 81[illegible]	31. 12. 1899	Dr. C. Th. Brimmer	Verfahren zum Regenerieren von Gummi	39	Das Altgummipulver wird mit Rizinusöl (auf höchstens 210° C) erhitzt. Aus der erkalteten Lösung wird durch Spiritus von 90% der Gummi ausgeschieden.
126 968	3. 10. 1900	C. A. R. Steenstrup	Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes	39b	Die Kautschukabfälle werden unter Luftzufuhr mit Leinöl erhitzt bis Lösung eingetreten ist. Nach der Abtrennung des Ungelösten wird die Kautschuklösung eingedickt.
133 054	23. 6. 1901	O. Haltenhoff	Regenerieren von Kautschukabfällen	39	Die gemahlenen und in dünner Schicht ausgebreiteten Abfälle werden im Vakuum längere Zeit erhitzt.
160 271	2. 9. 1902 (Zus.-P. z. 112 917)	A. F. J. V. J. Theilgaard	Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha und dergl.	39	Behandlung der Kautschukabfälle wie nach dem Hauptpatent, jedoch bei Temperaturen über 100° C unter Druck.
161 111	6. 4. 1903	J. Chautard und H. Kessler	Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk- und Guttaperchaabfällen	39	Die Abfälle werden in Phenolen im Vakuum auf über 100° C erhitzt und dadurch gelöst.
166 639	16. 3. 1904	B. Rann	Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk und Ebonit	39	Mischen des zerkleinerten Kautschuks mit 1—5% Schwefel und Pressen der Masse bei etwa 800 Atm. bei 180—200° C.
171 03[illegible]	30. 6. 1905	Dr. J. Alexander und Dr. F. Frank	Regenerieren von Kautschuk	39	Bei der Lösung der Kautschukabfälle werden außer dem flüchtigen Lösungsmittel noch solche Körper zugesetzt, die sich selbst durch Schwefelaufnahme kautschukartig verändern (z. B. Kautschukharze, Faktis, fette Oele, Asphalte usw.).
172 906	21. 11. 1905	A. Kittel	Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von vulkanisierten Gummiabfällen	39	Die zerkleinerten Abfälle werden mit Verbindungen, welche Schwefel aufnehmen können, z. B. kohlensauren Alkalien oder Aetzalkalien, in Pulverform trocken gemischt und dann auf 220—280° C ca. 2—3 Stunden erhitzt. Bei größerem Füllstoffgehalt kann noch Harzpulver zugesetzt werden.
184 797	9. 11. 1906	L. Th. Petersen	Verfahren zum Wiederverwendbarmachen von Kautschukabfällen	dd	Die zerkleinerten Abfälle werden in geschlossenen Gefäßen mit einprozentiger Phenol- oder Kresollösung auf 150—190° C erhitzt.
186 186	7. 9. 1906	J. Neilson	Regenerieren von Gummiabfällen aller Art	39	Auflösen der Abfälle in Harzöl unter Erwärmen, darauf Abtrennen der nicht gelösten Stoffe und Ausfällen des Kautschuks durch Aceton.
188 5[illegible]4	3. 1. 1906	Dr. Zühl & Eisemann	Regenerieren von Kautschuk	dd	Der zerkleinerte Kautschuk wird mit Seifenlösung erhitzt. Statt dessen kann auch eine Suspension von Kohlenwasserstoffen in Seifenlösung Verwendung finden, ferner noch Salze, welche Schwefel lösen, zugesetzt werden. Die Behandlung erfolgt bei 110—180° C unter Druck.
190 586	9. 11. 1906	L. Th. Petersen	Verfahren zum Entfernen von Gewebefasern aus zu regenerierenden Kautschukabfällen mit Hilfe von Alkali	39	Die Abfälle werden mit einer schwachen Aetzalkalilösung bei einer ihren Siedepunkt nicht überschreitenden Temperatur und unter hohem hydraulischen Druck behandelt.
193 295	4. 9. 1[illegible]	R. B. Price	Regenerieren von Kautschukabfällen	39	Der zerkleinerte Altgummi wird in offenen Gefäßen mit Natronlaugen von solcher Konzentration behandelt, daß sie bei gewöhnlichem Luftdruck bei Temperaturen die oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels liegen, sieden.
193 523	2. 6. 1906	W. A. Könemann	Aufarbeitung von Kautschukabfällen	39	Die Kautschukabfälle werden mit faserzerstörenden Mitteln bei Gegenwart nicht flüchtiger Stoffe, insbesondere Teer, Pech, Harz und dergl. erhitzt.
195 417	2. 12. 1906	G. Wunderlich	Regenerieren von Kautschukabfällen	39	Die Abfälle werden mit verdickten trocknenden Oelen, wie Leinöl, Rizinusöl usw., vermischt.
197 154	21. [illegible] 1906	M. Fränkel & Runge	Verfahren zur Darstellung kautschukähnlicher filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi und Gummiabfällen	39	Die durch Erhitzen von Altgummi mit Lösungsmitteln erhaltene Kautschuklösung wird mit stark alkalischen Flüssigkeiten unter Druck und Rühren in der Wärme behandelt, worauf nach Beigabe von Wasser das Lösungsmittel abdestilliert wird. Die zurückbleibende Kautschukmasse wird sodann mit Wasser unter Druck erhitzt. Aus der gewonnenen Kautschuklösung kann der Kautschuk durch Säuren gefällt werden.
200 665	3. 4. 1906	E. A. L. Rouxeville	Wiederbrauchbarmachen von Kautschukabfällen	39	Die Abfälle werden im Autoklaven mit oder ohne Ueberdruck mit dem Reaktionsprodukt aus Terpentinöl und Schwefelsäure gemengt, wobei sich der Kautschuk löst.
200 667	11. 1. 1906 (Zus.-P. z. 197 154)	M. Fränkel & Runge	Herstellung kautschukmilchähnlicher filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen	39	Behandlung wie im Hauptpatent, nur ohne Anwendung von Druck.
202 180	11. 11. 1906	G. Kerber und Dr. V. Scholz	Verfahren zur Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefels	39	Der Lösung des vulkanisierten Kautschuks werden solche mit ihr mischbare Flüssigkeiten zugesetzt, welche nur auf den freien Schwefel fällend wirken. Die Kautschuklösung wird sodann vom Schwefel getrennt und aus ihr der Kautschuk auf beliebige Weise geschieden.

Digitized by Google

Nummer d. Patents	Datum	Patentinhaber	Titel des Patents	Klasse	Kurze Inhaltsangabe
202 850	5. 3. 1907	Basler Chemische Fabrik	Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk	39	Der zerkleinerte Kautschukabfall wird mit über 80° siedenden Anteilen der Fett-, aromatischen und hydrozyklischen Reihe unter Umrühren auf 100° oder darüber erhitzt und der Kautschuk aus der Lösung wieder abgeschieden.
208 290	3. 3. 1906	A. Gentsch	Wiederbrauchbarmachung vulkanisierter Kautschukabfälle	39	Der fein zerkleinerte Altgummi wird mit dem 6.—10. Teil seines Gewichtes Anilin innig vermischt und ½—1½ Stunden auf 130—160° C erwärmt.
216 325	20. 4. 1908	N. Chercheffsky	Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Harzen, Fetten, Rohkautschuk sowie von zur Kautschukregeneration besonders geeigneten Lösungen von Altkautschuk	39	Die Kautschukabfälle werden in Naphthensäuren gelöst, aus der Lösung entweder der Kautschuk gefällt, oder die Säuren durch Bildung von wasserlöslichen Salzen entfernt oder die Naphthensäuren durch Destillation vom Kautschuk getrennt.
220 303	3. 6. 1906	W. A. Könemann	Regenerieren von unbrauchbar gewordenem vulkanisiertem Kautschuk	39	Der zerkleinerte Altgummi wird bei 100—140° in einer Säurenmischung aus Schwefelsäure und Salzsäure und mit Wasser behandelt.
221 066	21. 11. 1906	Les Produits Chimiques de Croissy J. Basler	Verfahren zur Regeneration von Kautschukabfällen sowie zur Reinigung von Rohkautschuk	39	Lösungen von Kautschuk in Terpineol oder analogen Sauerstoffverbindungen der Terpene werden mit solchen Flüssigkeiten versetzt, die entweder die Verunreinigungen des Kautschuks oder diesen selbst fällen.
225 229	29. 3. 1907	Fr. W. Passmore	Regenerieren von Kautschukabfällen und Gewinnung von reinem Kautschuk aus Rohkautschuk	39	Die Abfälle werden in Cineol (Eucalyptol) oder dieses enthaltenden Ölen gelöst. Die Trennung des Kautschuks vom Lösungsmittel wird durch Fällung oder Destillation mit Wasserdampf bewirkt.
226 188	19. 2. 1909	G. C. Imbach	Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Abfall-Ebonit oder Vulkanit	39	Das Abfallmaterial wird in Form von Dreh- oder Hobelspänen in Formen einem hohen Druck und Hitze ausgesetzt. (Schluß folgt.)

Kunsthorn Marke Galalith als Schmuck. („Galalith".) Von den vielen Gegenständen, welche in dieser Richtung daraus gefertigt werden, seien an dieser Stelle nur die folgenden genannt: Perlen zu Halsketten, Haarnadeln, Einsteckkämme, Schmuckschalen und Kästchen, Verzierung an Beleuchtungskörpern usw. usw. Als Farben werden besonders gern genommen Koralle und Bernstein, letztere erst neuerdings. Die Herstellung der Perlen erfolgt am schnellsten auf den auch für die Knopffabrikation verwendeten Maschinen durch Fräsen. Das in verschiedenen Stärken zu habende Stangenmaterial wird in voller Stangenlänge in die Maschine eingespannt, das Fräsen erfolgt ganz automatisch. Als äußerst vorteilhaft bei der Verarbeitung von Stangen erweist sich die Benutzung von sogenannten geschliffenen Stäben, es sind dies Stangen, welche mit Hilfe einer besonders für diese Zwecke konstruierten Rundschleifmaschine auf gleiche Stärke und möglichst gerade geschliffen sind. Die diesem Zwecke dienende Maschine arbeitet nicht mit Fräsern, sondern mit zwei sich in wechselnder Richtung drehenden Schmirgelscheiben, welche indes nicht an der Peripherie, sondern an der Seite zum Schleifen ausgenutzt werden. Auf einem dem Gestell einer Drehbank ähnlichen Untergestell sind auf einer Seite zwei Spindelkästen so aufgestellt, daß die Spindeln derselben nicht in der Richtung der Wangen stehen, sondern in rechtem Winkel derselben. Während der eine Spindelkasten feststehend ist, ist der andere in seitlicher Richtung verschiebbar, um die verschieden zu schleifende Stabstärke einstellen zu können. Am entgegengesetzten Ende der Wangen steht ein weiterer Spindelkasten, welcher angetrieben von einem an der Decke befindlichen Trommelvorgelege auf den Wangen durch Hand oder automatisch durch Zahnstange den beiden anderen, die Schleifscheiben tragenden Spindelkästen entgegen bewegt werden kann. Vorn auf die Spindel ist ein Dreibackenfutter aufgesetzt, in welches in schnellster Weise die zu schleifenden Stäbe genau zentrisch eingespannt werden können. Die Schmirgelscheiben selbst haben ziemlich grobe Körnung, um sich beim Schleifen nicht zu verstopfen. Um den beim Schleifen entstehenden erheblichen Staub zu entfernen, sind die beiden Schleifspindelkästen vollständig in Holzkästen eingebaut, von welchen die angeschlossene Leitung der Exhaustoranlage den Staub sofort bei Entstehung absaugt. Das Schleifen selbst erfolgt in der Weise, daß der in das Dreibackenfutter des beweglichen Spindelkastens eingespannte rotierende Stab zwischen die auf Stabstärke voneinander stehenden, ebenfalls rotierenden Schmirgelscheiben durchgeführt wird. Das in die Brettwandung eingebohrte Loch ergibt für den Stab die Führung. Nötig ist allerdings beim Arbeiten, daß auch der die Einrichtung bedienende Arbeiter den Stab in der Mitte hält, damit kein allzugroßes Schleudern eintritt. Sollten die rohen Stäbe zu krumm sein, so werden diese zuvor nach vorausgehender Erwärmung gerade gerichtet. Während bei Verwendung voller Stäbe auf automatischen Fräsmaschinen die einzelnen Perlen abgestochen werden, suchen andere Fabrikanten ihre vorhandenen Fräsmaschinen auszunützen. Da auf diese häufig nur abgeschnittene Stücke verwendet werden können, so müssen also die Stäbe zuvor in kleine Scheiben oder Würfel zerteilt werden. Bei dieser Art der Verarbeitung ist nun ein genau auf Stärke geschliffener Stab besonders wichtig, da die Spannzangen der Maschine ein möglichst gleich starkes Stück verlangen. Das Abschneiden der Scheiben bzw. Würfel erfolgt bei rationellem Betriebe auch wieder mit eigens zu diesem Zwecke gebauter Maschine, bestehend in einer Kreissäge, welcher die Stäbe automatisch zugeführt werden. Es werden in der Regel mehrere Stäbe in senkrechter Richtung in langsame Umdrehung versetzt, durch ihr Eigengewicht fallen die Stäbe nach unten auf einen Anschlag und gelangen dann zum schnell rotierenden Sägeblatte, welches die Stücke abschneidet. Das Fräsen erfolgt dann in der auch bei Knöpfen üblichen Weise. Die fertig gefrästen und gebohrten Perlen werden alsdann in bekannter Weise in Trommeln geschliffen und poliert. — Wesentlich mehr Geschicklichkeit als die Herstellung der Perlen erfordert die Herstellung von Schmuckschalen und dergleichen Artikel. Hier ist dem Ausführenden ein weiter Spielraum gelassen, da Farbe des Materials in Verbindung mit der Form des Gegenstandes wesentlich zum guten Aussehen beitragen kann. Sollen derartige Gegenstände nicht aus massivem Materiale gefertigt werden, so ist das Verleimen schwacher Platten auf Holz besonders zu empfehlen. Das Verleimen erfordert aber schon bei Zurichtung der Platten große Aufmerksamkeit, sollen die aufgeleimten Platten auch nachher gut gerade bleiben. Die aufzuleimenden Platten von Kunsthorn Marke Galalith müssen zuerst auf beiden Seiten ganz gleichmäßig abgeschliffen werden, damit die durch die Härtung des Kaseingemisches entstehenden Spannungen auf der Außenseite auch ganz gleichmäßig sich gegenseitig aufheben. Würde man nur eine Seite abschleifen, so würde durch ungleichmäßige Spannung sich die Platte sofort rund ziehen. Auch beim Leimen ist große Sorgfalt nötig, da das Material hygroskopisch ist, es Wasser aus dem Leime aufnimmt, alsdann aufquillt und auf dieser Seite rund wird, wenn nicht schnell genug das Leimen erfolgt. Als Leim dient am besten der auch zum Leimen von Leder verwendete sogenannte Riemenleim, welchen man leicht von jeder Treibriemenfabrik käuflich erhält. Handelt es sich um die Herstellung kleinerer Büchsen, so wird man in vorteilhaftester Weise sich des massiven Materials bedienen, zumal Platten in den meisten Farben bis zu einer Stärke von 14 mm, einige sogar bis zu 20 mm zu haben sind. Man achte aber auch hier darauf, daß beide Teile der Büchse aus demselben Plattenstück ausgeschnitten werden, damit Gewähr dafür geboten ist, daß auch beide Hälften gleichmäßig ausgetrocknet sind. Gut ist es ferner, wenn dem Fertigdrehen ein Ausschroten und nochmaliges Austrocknen vorausgehen kann. Durch Verwendung verschiedenfarbigen Materiales kann die Wirkung einer derartigen kleinen Büchse noch wesentlich erhöht werden. Vorzügliche Wirkungen erhält man durch Zusammenstellung von Schwarz und transparentem Rot, auch Schwarz mit Marmorimitation oder Verwendung von onyxfarbigem Material dürfte vorzügliche Wirkungen ergeben. Sollten sich für manche Zwecke massive Platten als zu schwach erweisen, so kann man auch durch Zusammenschrauben mit Gewinde größere Büchsen erzielen.

Digitized by Google

Bücher-Besprechungen

Nitrocellulose Industry. A Compendium of the history, chemistry, manufacture, commercial application and analysis of nitrates, acetates and xanthates of cellulose as applied in the peaceful arts, with a chapter on Gun cotton, Smokeless powder and explosive cellulose nitrates. By **Edward Chauncey Worden,** Ph. C., M. A., F. C. S. — Two Volumes. — Constable and Company Ltd. London 1911. — 12 shillings net.

Mit außerordentlichem Fleiß und großer Sachkenntnis hat der Autor das vorliegende stattliche Werk (1220 Seiten mit 324 Illustrationen) über die Zellulose-Ester und verwandte Industrien verfaßt; man erhält einen Begriff von der Gründlichkeit Wordens, wenn man im Zeitschriften-Verzeichnis über 300 Fachzeitschriften aller Länder berücksichtigt findet und aus dem Patent-Index ersieht, daß etwa 1151 amerikanische, 1100 englische, 520 französische, 420 deutsche und 150 Patente anderer Staaten — insgesamt also an 3300 Patente — exzerpiert, bezw. erwähnt wurden.

Die Anordnung des Stoffes ist folgende: In Kapitel I wird die Zellulose selbst kurz behandelt, Kapitel II bringt die Theorie, Kapitel III die Praxis der Erzeugung von Zellulose-Nitraten. Die Lösungsmittel der Nitrozellulose (Alkohol, Azeton, Aether, Essigsäure, Nitrobenzol) sowie andere Stoffe, die z. B. als Lösungsmittel für Zellulose-Azetate in Betracht kommen (wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloräthane, Phenylazetat) finden im Kapitel IV Erwähnung. — Fuselöl und Amylalkohol (Kapitel V), Amylazetat (Kapitel VI), Natürlicher und künstlicher Kampfer und Kampferersatzmittel (Kapitel VII) sind für manche der hieher gehörigen Industrien von Bedeutung und werden daher ausführlich besprochen, woran sich in Kapitel VIII Mittel zur Entfernung von Anstrichen und Farblacken und Ersatzmittel für Terpentin anschließen. — Kapitel IX behandelt Pyroxylin-Lösungen ([illegible] etc.), während der größere Abschnitt X den Pyroxylin-Lacken und Firnissen gewidmet ist. Von besonderem Interesse ist Kapitel XI (Kunstleder); hier finden sich viele spezielle Angaben über Fabrikdaten, die einen Rückschluß auf die bedeutende Entwicklung der Kunstleder-Industrie in den Vereinigten Staaten gestatten. Auch Pyroxylin-Wasserdichtmachungen (Verwendung von Zellulose zum Wasserdichtmachen) sind hier behandelt, während Kapitel XII das Ueberziehen von natürlichem Leder mit Zellulose-Nitraten zum Gegenstand hat. Den Schluß des ersten Bandes bildet Kapitel XIII Artificial filaments (Kunstseide).

Außerordentlich interessant wird der zweite Band mit Kapitel XIV (Celluloid and the Pyroxylin Plastics) eröffnet, worin (mit zahlreichen Abbildungen) die Fabrikation des Zelluloids und der Zelluloidwaren beschrieben wird, ebenso wie auch einiges über Ersatzstoffe des Zelluloids sich findet. Als Anhang zu diesem Kapitel gibt Autor die Nummern und Titel der hieher gehörigen amerikanischen (über 500) und englischen (ca. 650) Patente an. — Die drei nächsten Abschnitte XV, XVI und XVII behandeln die Anwendung des Zellulosenitrats in der Mikroskopie, Medizin und Photographie; besonders das letztere Kapitel (einschließlich Emulsionen und Films) wird an Hand zahlreicher Abbildungen ausführlich abgehandelt. Eine große Rolle spielen bekanntlich die Zellulosenitrate in der Explosivstoffindustrie; das Kapitel XVIII behandelt auf etwa 100 Seiten die Herstellung und Untersuchung der rauchlosen Pulver. — Die zu immer größerer Bedeutung gelangenden Zellulose-Azetate gelangen im Abschnitt XIX zur Besprechung, wobei auch Zelluloseformiate und -Propionate sowie Stärkenitrate berücksichtigt sind, doch ist natürlich den Azetaten der weitaus größte Raum gewidmet. — In ähnlich ausführlicher und gründlicher Weise sind die Zellulose-Xanthate (Viskose) abgehandelt, wobei Herstellung und Verwendung, sowie Untersuchung eingehend geschildert werden. — Kapitel XXI gilt dem [illegible] Analytischen; insbesondere werden die diesbezüglichen amerikanischen Vorschriften mitgeteilt. — Das letzte Kapitel XXII bringt noch verschiedene ergänzende Angaben.

Auf etwa 90 Seiten sind zum Schluß mit großer Sorgfalt Patent-, Autoren- und Sachregister zusammengestellt. — Die Industrie der Nitrozellulose und anderer Zellulose-Ester ist zu einem imposanten Umfang gelangt; es ist mit Freuden zu begrüßen, daß das Gesamtgebiet eine so gründliche und sachkundige Bearbeitung gefunden hat, die nach allen Richtungen hin auf möglichst kleinem Raum den Dingen gerecht wird. —

La soie artificielle et sa fabrication par Joseph Foltzer.

Auf Seite [illegible] in Nr. 14 dieser Zeitschrift ist der Preis dieses Buches irrtümlich zu [illegible] 13.— angegeben; tatsächlich kostet das Buch Frs. 16 — (Mk. 12.80).

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 236584 Kl. 29a vom 21. 2. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Aufwickeltrommel für Fäden. In der Industrie, besonders in der Herstellung künstlicher Textilfäden als gekräuselte strohartige Bändchen ebenso in der Herstellung von Kunstseide nach jedem der bekannten Verfahren ist es erforderlich, im Laufe des Herstellungsprozesses den Faden einer ganzen Reihe von Behandlungen zu unterwerfen. Beispielsweise muß bei den strohartigen Bändchen zunächst eine Reihe von Fäden zusammengeklebt und dann zusammengeklebte Bündel unter stetiger Beibehaltung der Länge getrocknet werden. Ähnlich ist es bei den bekannten Verfahren der Kunstseideherstellung erforderlich, die Fäden einer ganzen Reihe von Prozessen nacheinander zu unterwerfen und sie dabei stets in Spannung zu halten.

Fig. 1

Fig. 2.

Die bis jetzt bekannten Verfahren zur Herstellung derartiger Fäden stellen alle einen mehr oder weniger unterbrochenen Betrieb dar, indem man den Faden auf Haspel oder auf Spulen gibt, die in ihrem Material den betreffenden Chemikalien, mit denen der Faden behandelt werden muß, angepaßt werden müssen und dadurch mitunter zu großen Unbequemlichkeiten führen. Ohne Zweifel ist es ein erstrebenswertes Ziel für diese Prozesse einen kontinuierlichen Betrieb zu erzielen, d. h. den Faden der Reihe nach durch die einzelnen Prozesse hindurchzuführen, ohne daß ein Umspulen oder Umhaspeln erforderlich wird. Meist scheitern derartige Versuche daran, daß die Einwirkung der betreffenden Chemikalien eine so lange Zeit dauern muß und eine Maschine, die den Faden in kontinuierlichem Betrieb und in gerader Linie durch verschiedene Lösungen führen sollte, eine praktisch nicht verwendbare Länge haben müßte. Die vorliegende Erfindung gibt dagegen die Möglichkeit, die große Länge des Fadens in die Form einer Schraubenlinie zu bringen und dadurch die ganze Vorrichtung in außerordentlicher Weise zusammenzudrängen und zugänglich zu machen. Der grundsätzliche Arbeitsvorgang, die durch die im folgenden beschriebene Vorrichtung geleistet werden soll, ist der, daß ein Faden auf einen trommelartigen rotierenden Körper aufgewickelt und dabei derart seitwärts in Richtung der Längsachse der Trommel verschoben werden soll, daß er stets in einer Ebene A-A auf- und in einer seitwärts in beliebiger Entfernung gelegenen parallelen Ebene B-B abgewickelt wird (Fig. 1), ohne dabei einer gesonderten zweiten Trommel mit Seitenverschiebung der Stäbe zu bedürfen und ohne daß ein Kreuzen und Verhängen der Fäden stattfindet. Im einzelnen wird dies dadurch erreicht, daß man zwei Gruppen von Trommelsegmenten ineinanderbaut. Nimmt man zunächst an (an Hand der Fig. 1—4), daß Gruppe II fest ist, d. h. aus Segmenten besteht, welche fest in zwei Scheiben a

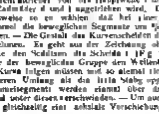


Fig. 3.

befestigt sind, dann wird System I durch radiale Schlitze der Scheibe i (s. Fig. 2), lose in der Kurvenscheibe d (Fig. 3—4) geleitet — immer parallel bleibend — die folgenden Bewegungen ausführen: 1. eine Bewegung radial nach außen, 2. eine Bewegung achsial nach der Seite hin, 3. eine Bewegung radial nach innen und 4. achsial entgegengesetzt der Bewegung 2. Somit wird 1. der Faden durch die Segmentgruppe I erfaßt, emporgehoben, bis er frei von der Oberfläche der Gruppe II wird. 2. Der auf der beweglichen Segmentgruppe befindliche Faden wird um das gewünschte Maß in Richtung der Trommelachse verschoben. 3. Der Faden wird wieder von Gruppe I der Gruppe II abgegeben. 4. Die nunmehr von dem Faden freie bewegliche Gruppe I kehrt wieder in ihre Anfangsstellung zurück. Eine besondere Ausführung dieses Bewegungsprinzips würde sich z. B. folgendermaßen gestalten. Die feste Segmentgruppe besteht aus Stäben, die an zwei Scheiben a (Fig. 1 und 2) befestigt sind. Die beweglichen Segmentstäbe sind lose durch die radialen Schlitze der festen Kopfscheiben c (Fig. 2) geführt und erhalten ihre Bewegung radial zur Trommel und parallel zur Trommelachse durch zwei Kurvenscheiben d (Fig. 1, 3 und 4), die Kurvenrinnen e nach Fig. 1 und 4 tragen. Die Kurvenscheiben d besitzen angegossene Büchsen f (Fig. 1). Auf diesen Büchsen sitzt je ein Zahnrad g, welches mittels Differentialtriebes von der Hauptwelle h und Kernscheibe m durch die Zahnräder i und k angetrieben wird. Die Zähnezahlen sind beispielsweise so zu wählen, daß bei einer Gesamtumdrehung der Trommel die beweglichen Segmente um [illegible] des Umfanges zurückbleiben. — Die Gestalt der Kurvenscheiben d ist aus Fig. 3 und 4 zu entnehmen. Es geht aus der Zeichnung ohne weiteres hervor, daß die in den Schlitzen der Scheibe i (Fig. 2) radial verschiebbaren Stäbe der beweglichen Gruppe den Wellenbergen und Wellentälern der Kurve folgen müssen und so einmal einen größeren bzw. einen kleineren Umfang als die feste Stabgruppe besitzen werden. Die Trommelsegmente werden einmal über die festen Stäbe gehoben, einmal unter diesen verschwinden. — Um nun mit der Kurvenscheibe d auch gleichzeitig eine achsiale Verschiebung ausführen zu können, sind auf dem Grunde der Kurvenrinne Erhöhungen und Vertiefungen eingelegt (Fig. 4), denen die beweglichen Segmentstäbe folgen müssen. Um vorzeitigem Verschleiß der Stäbe vorzubeugen und eine größere Genauigkeit der Bewegungen zu erhalten, wird die eine Kurvenscheibe durch eine Feder d (Fig. 1) angedrückt. In der teilweisen Abwicklung dieser Kurve (Fig. 4) sind einige Stellungen der beweglichen Stäbe angegeben. Anstatt einer festen und beweglichen Stabgruppe können auch die Stäbe beider Gruppen in Schlitzen der Scheibe a durch Kurvenscheiben geführt werden, und zwar so, daß, wenn die radiale Bewegung ausgeführt ist, eine Gruppe ihre höchste, die andere ihre tiefste Stellung einnimmt. S.

Fig. 4.

D. R.-Patent 237416 vom 26. 6. 1908. Zusatz zum D. R.-Patent 226472 vom 20. 2. 1908. Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. Nach dem Hauptpatent werden Kohlehydrate, wie Mono- und Polysaccharide, der mittels Kupferoxydammoniak gelösten Zellulose einverleibt. Auf diese Weise wird eine Spinnmasse mit besonders wertvollen Eigenschaften erhalten. Es wurde nun gefunden, daß nicht allein die mehrwertigen Alkohole, die zu den Kohlehydraten gerechnet werden, die Eigenschaft besitzen, Zelluloselösungen in vorteilhafter Weise zu verändern, sondern auch noch eine Reihe Alkohole, wie z. B. Mannit, Dulcit. Vermischt man derartige Stoffe mit der Zelluloselösung, entsprechend der im Hauptpatent gegebenen Vorschrift, so zeigen die Lösungen ebensolche wertvolle Eigenschaften wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes. S.

D. R.-Patent 237 [illegible] vom 5. 6. 1909. Dr. Rudolf Hamburg in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, Filme und anderer Zellulosegebilde aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Bekanntlich wurden mit Erfolg künstliche Fäden, Films und andere Zelluloseerzeugnisse aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen dargestellt. Es hat sich nun die eigenartige Tatsache feststellen lassen, daß derartige Fäden u. dgl. von bedeutend höherem Wert gewonnen werden können, wenn man zu den Kupferoxydammoniakzelluloselösungen vor dem Verspinnen Aldehyde oder deren Verbindungen, z. B. Formaldehyd, hinzufügt, indem man eine wie üblich hergestellte Lösung beispielsweise mit 10% einer 40prozentigen Formalinlösung versetzt. Die Lösungen selbst verändern sich dadurch chemisch, was man leicht daran erkennen kann, daß sie, auf eine Platte gegossen, beim Trocknen klare durchsichtige Schichten hinterlassen, während diese den Lösungen ohne Formaldehydzusatz milchige, undurchsichtige Häutchen bilden. Die neuen Produkte zeichnen sich vor den auf genau gleiche Weise aus formaldehydfreien Lösungen erhaltenen Gebilden durch weicheren Griff, größere Klarheit und höhere Festigkeit aus. Ebenso ist die Wasserfestigkeit, wenn auch im geringeren Maß, erhöht. S.

D. R.-Patent 23,718 vom 16. 10. 1907. Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Azetatwerke in Sydowsaue. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetatlösungen. Für die Azetylderivate der Zellulose ist eine Reihe von Lösungsmitteln, z. B. Azetylentetrachlorid, Chloroform, Azeton und Alkohol bekannt, die indessen nicht für sämtliche Azetylderivate der Zellulose geeignet sind und z. T. wie Azeton und Alkohol, zu verschiedenartig wirken. Auch der Eisessig, der sich sonst vor den übrigen bekannten Lösungsmitteln durch Billigkeit auszeichnet und verwendet werden kann, ohne daß die Zelluloseazetate zunächst in eine trockene Faser- oder Wattenform gebracht werden müssen, hat seinen Nachteil, und zwar besteht dieser in der großen Empfindlichkeit der eisessigsauren Zelluloseazetatlösungen gegen Wasser, von dem schon geringe Mengen genügen, um die Lösungen zu trüben oder durch teilweise Abscheidung von Azetat zu beeinträchtigen. Demgegenüber wurde nun gefunden, daß mittels der dem Eisessig nahestehenden Ameisensäure Zelluloseazetatlösungen von hohem technischen Wert erhalten werden können. Diese Säure ist einmal der Essigsäure an Lösevermögen weit überlegen und liefert außerdem Lösungen, die überraschender- und bedeutsamerweise selbst durch beträchtliche Mengen Wassers nicht ungünstig beeinflußt werden. Derartige Lösungen lassen sich durch einfaches Auflösen des fertigen Azetats in Ameisensäure herstellen. — Beispiel. 10 Teile Azetylzellulose werden mit 100 Teilen Ameisensäure übergossen und zweckmäßig unter zeitweisem Rühren so lange stehen gelassen, bis Lösung eingetreten ist. Dabei kann man je nach Wunsch konzentrierte Ameisensäure bis auf 90 Prozent abwärts verwenden. Man kann auch mehr Azetylzellulose auf die gleiche Menge Ameisensäure wählen, um eine an Azetylzellulose reichere Lösung zu gewinnen. S.

D. R.-Patent 237[illegible] vom 23. 3. 19[illegible]. Zusatz zum D. R.-Patent 238137 vom 1. 4. 1908. Rheinische Kunstseide-Fabrik A.-G. in Aachen. Verfahren zur Herstellung von spinnbaren Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mittels Kupferoxyd, Ammoniak und eines Alkalis. Bei dem Verfahren nach Patent 238137 werden der Kupferoxydammoniaklösung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose u. dgl. organische Säuren zugesetzt, wodurch die Haltbarkeit des Lösungsmittels und der fertigen Spinnlösung erheblich erhöht und die Auflösung der Zellulose im Lösungsmittel erleichtert wird. Es hat sich nun gezeigt, daß an Stelle der freien organischen Säuren auch deren Alkalisalze Anwendung finden können. — Beispielsweise können als Zusätze zum Lösungsmittel bzw. zur Spinnlösung an Stelle der freien Säuren die Alkalisalze der Weinsäure, Weinstein, Seignettesalz, weinsaures Ammonium usw., die Alkalisalze der Zitronensäure und diejenigen der Oxalsäure Anwendung finden. Dabei können die Salzzusätze etwas höher gehalten werden als die Säurezusätze nach dem Hauptpatent. Es werden z. B. 1—3 Teile festes Kupferoxydul mit 10% Weinstein, berechnet auf die in Anwendung gebrachte Zellulose, verrieben, worauf das Gemisch in 5—10 Teilen wässerigem Ammoniak von 23° Bé gelöst wird und 2—4 Teile Natronlauge von 21° Bé zugesetzt werden. Alsdann erfolgt das Eintragen der Zellulose in der üblichen Weise. S.

Österreichisches Patent 491[illegible]. Rudolf Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen. Zur Bereitung von Lösungen von Kohlehydraten (Hydrozellulose, Baumwolle, Leinen, Jutefasern usw.) wird Kupferoxychlorid mit wässerigem Ammoniak benutzt. Man löst Kupferoxychlorid in einer genügenden Menge Ammoniak, gibt die Kohlehydrate hinzu, schüttelt gut durch und stellt das Gemisch kalt; nach einigen Stunden hat sich fast alles restlos gelöst. Die Lösung geht

Digitized by Google

einfacher und vollkommener vonstatten als nach den bisher bekannten Methoden. Die Verwendung der ammoniakalischen Kupferoxychloridlösung macht die vorherige Ueberführung der Zellulose in Hydrozellulose oder die Vorbehandlung der Zellulose mit oxydierenden oder reduzierenden Hilfsmitteln entbehrlich, kürzt ferner die Dauer der Auflösung wesentlich ab und gibt klare, gut spinnbare Lösungen. Die erforderlichen Mengen von Kupferoxychlorid und Ammoniak hängen naturgemäß im einzelnen von der Natur und Aufbereitung der jeweils benutzten Fasersorten ab und lassen sich leicht durch einige Vorversuche finden. Die Kupferoxychloridmenge richtet sich weiterhin auch etwas nach der verwendeten Sorte, denn es gibt bekanntlich etwa fünf verschiedene Kupferoxychloride, die sich durch die Menge an Kupferoxyd und an Kupferchlorid unterscheiden, so daß ihr Kupfergehalt von etwa 11% bis etwa 53% schwankt. Im allgemeinen sind zur Lösung von 100 g trockener vorgebleichter Baumwolle oder Verbandwatte ungefähr 90 g Kupferoxychlorid und etwa 850—900 ccm Ammoniak von 0,893 spez. Gewicht nötig, wobei die zur Fadenbildung erforderliche Dünnflüssigkeit durch entsprechendes Hinzufügen von Wasser zur Lösung erzielt wird. Das Kupferoxychlorid kann mit einer oder mehreren anderen Kupferverbindungen wie Kupferoxyd, Kupferoxydul, Kupferkarbonat, Kupferoxydhydrat usw. gemischt verwendet werden. Als Fällflüssigkeiten eignen sich die bekannten Reagentien wie Essigsäure, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, Lösungen von Kali- oder Natronhydrat usw. S.

Französisches Patent 41696[illegible]. [illegible] Ltd und H. A. [illegible]. Verfahren zur Herstellung künstlichen Haares. Kokosnußfasern oder andere ähnliche Produkte werden mit Natronlösung gekocht; ein Teil davon wird mit Chlor gebleicht, ein anderer Teil mit Eisensulfat, Sumach und Blauholz gefärbt. Die gefärbten und die gebleichten Fasern werden gemischt, und zwar nimmt man 1 Teil gebleichte Fasern auf 10 Teile gefärbte, und danach getrocknet, indem sie einem warmen Luftstrom entgegengeführt werden. Um gebildete Faserflocken zu entfernen, werden die Fasern mit Kratzflächen behandelt und hierauf mit Leinöl, Essigsäure und Nigrosin poliert. Nach abermaligem Trocknen wird gekämmt, zur Erzeugung von Glanz gebürstet und zu Seilen zusammengedreht, die man in Stangen von etwa 250 kg bringt und in Wasser kocht. Die Fasern erhalten dadurch eine bleibende Kräuselung. Um das Produkt unverbrennlich zu machen, wird es mit Natriumborat und Ammoniumsulfat behandelt. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 23[illegible]071 vom 12. Okt. 1910. Adolf [illegible] in Brüssel-Etterbeek. Zerkleinerungsvorrichtung für Kautschukklumpen und -gewächse, die erreicht, die Rohstoffe in einer geschlossenen, teilweise mit Metallstücken angefüllten Trommel zerkleinert werden. Die Vorrichtung besteht aus einem Gestell aus zwei Wangen 1 und 2, welche durch Bolzen 3 gehörig gegeneinander versteift werden. In Lagern dieses Gestelles dreht sich eine Kurbelwelle 4, auf deren einem Ende eine Riemenscheibe 5 und auf deren anderem Ende ein Schwungrad 6 aufgekeilt ist. Die beiden Wangen 1 und 2 besitzen zwei Fortsätze, an welchen zwei Lenker 8 befestigt sind, deren freie Enden scharnierartig mit den Ohren 9 eines zylindrischen Gefäßes 10 verbunden werden. Diesen Ohren gegenüber besitzt der Behälter Fortsätze 11, deren Lagerschalen den Kurbelzapfen der Welle 4 umfassen. Der Boden des Behälters 10 ist mit Oeffnungen 12 versehen, die innen oder von einem Metallsieb überdeckt werden, unter dem sich ein Sammelbehälter befindet. Dieser kann je nach Bedarf entweder mit einer Saugluft- oder mit einer Wasserleitung verbunden werden. Im Innern des Zylinders 10 befinden sich in bekannter Weise eine Anzahl Metallkugeln oder unregelmäßiger Metallkörper 15. Sobald man die Kurbelwelle von Hand oder mechanisch antreibt, wird der Behälter 10 in eine hin und her schwingende Bewegung versetzt, so daß die Metallstücke 15 in seinem Innern eine zerstörende Wirkung auf die eingefüllten Rohstoffe ausüben. Die hierbei aus den Kautschukrohstoffen losgelösten Holzfasern u. dgl. können durch die am Rohrstutzen 14 angeschlossene Saugluftleitung abgesaugt werden. R.

Wirtschaftliche Rundschau

Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien. Der Abschluß für 1910/11 hat unter Berücksichtigung von etwa 507 000 M (158 000 M) Abschreibungen einen Fehlbetrag von annähernd 700 000 M. ergeben. (Im Vorjahr [illegible] 18[illegible] M Reingewinn, woraus [illegible]% Dividende verteilt worden.) Die Verwaltung teilt hierzu folgendes mit: „Da die Beschäftigung während des ganzen Jahres in allen Werken eine durchaus befriedigende war, und in fast allen Abteilungen Mehrumsätze erzielt worden sind, hatte die Verwaltung leider gehofft, einen befriedigenden Abschluß vorlegen zu können. Das dennoch schlechte Ergebnis ist auf die außerordentlichen Konjunkturverluste zurückzuführen. Während der Preis für Para Anfang Juli 1910 [illegible] für das Pfund und Ende Dezember [illegible] betrug, erreichte er gerade Ende Juni den Tiefstand von [illegible] und zwang uns, bei der Inventuraufnahme unerwartet erhebliche Abschreibungen auf unsere Bestände vorzunehmen. Es kam ferner hinzu, daß die Verkaufspreise der Fertigfabrikate stetig zurückgingen und zu den Herstellungskosten in keinem richtigen Verhältnis standen. Zu berücksichtigen ist dabei, daß wir gezwungen sind, ein großes Lager in Halb- und Ganzfabrikaten zu unterhalten, und daß sich für diese Bestände das Rohmaterial, weil dieses vorher eingekauft, erheblich teurer stellte, als der Marktpreis zur Zeit des Verkaufes der fertigen Ware war. Die gesamten hierdurch entstandenen Konjunkturverluste haben ungefähr 1 300 000 M betragen. Zwecks Deckung des aus der Bilanz sich ergebenden Fehlbetrages von annähernd 700 000 M wird die Verwaltung vorschlagen, den bisherigen Gewinnvortrag von 322 016 M zu verwenden und den Restbetrag dem 400 000 Mark betragenden Reservefonds II zu entnehmen. Der Reservefonds I im Betrage von 3 273 329 M. bleibt unberührt bestehen.“

Die **Nippon Zelluloid Jinko-Kenshi, Kabushiki Kaisha** in Aboshi, Harima, produziert täglich eine Tonne Zelluloid. Binnen kurzem soll die Leistungsfähigkeit des Werkes auf 1½ Tonnen erhöht werden; in dem nächsten Jahre rechnet man sogar auf eine Produktion von drei Tonnen täglich. Die Gesellschaft beschäftigt [illegible] Angestellte, darunter 12 einheimische Chemiker und Ingenieure und 4 ausländische Chemiker, 9 Bureaubeamte, 35 Arbeiter, 7 Arbeiterinnen und [illegible] Kulis. (Chem.-Ztg.)

Compagnie générale de Caoutchouc de Térébenthine in Paris. Unter dieser Firma hat sich eine Aktiengesellschaft mit einem Kapital von [illegible] Francs gebildet zur Verwertung der [illegible] Patente zur Herstellung von künstlichem Kautschuk.

Die **Internationale Zellulose-Ester G. m. b. H.** mit dem Sitze in Sydowsaue ist kürzlich in das Handelsregister in Greifenhagen eingetragen. Zweck der Gesellschaft ist die kaufmännische Verwertung von Erzeugnissen auf dem Zellulose-Estergebiet, insbesondere der Fortführung des betreffenden Teiles der Firma Guido Donnersmarck'sche Kunstseide- und Acetatwerke. Das Stammkapital beträgt 1 Million Mark. Geschäftsführer ist Dr. [illegible].

Stockhausen, Kautschukwerke, G. m. b. H. in Crefeld. Unter dieser Firma wurde mit einem Stammkapital von Mk. 45 000 eine Gesellschaft gegründet zwecks Bearbeitung und Verwaltung von Kautschuk. Julius Stockhausen bringt seine deutsche Patentanmeldung St. 16[illegible] IV 39 b zu Mk. 25 000 in die Gesellschaft ein, ohne Rücksicht darauf, ob das Patent erteilt wird oder nicht. — Geschäftsführer sind Hans Stockhausen und Jakob Huck.

Rechtsstreite

Die Nichtigkeitsklage gegen das Plaissetty-Patent. Gegen das Plaissetty-Patent Nr. 141 244 „Neuerungen im Herstellungsverfahren von Fäden für Glühkörper“ schwebt seit dem Jahre 1908 eine Nichtigkeitsklage. In dieser Sache ist unterm 18. März von der Nichtigkeitsabteilung des Kaiserlichen Patentamts eine Entscheidung ergangen; die Nichtigkeitsklage wurde zurückgewiesen. Die Angelegenheit wird noch das Reichsgericht beschäftigen, und es ist zurzeit nicht abzusehen, welchen Ausgang der Prozeß nehmen wird.

Das Plaissetty-Patent hat folgenden Patentanspruch: „Verfahren zur Herstellung von Fäden für Glühkörper, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden aller Art oder Gewebe von solchen Fäden mit Leuchtsalzen imprägniert und nach dem Trocknen durch ein alkalisches Bad geführt werden, worauf sie von neuem getrocknet werden.“

Digitized by Google

Plaissetty sagt in seiner Patentbeschreibung, daß es nicht möglich sei, einen künstlichen Faden mit Leuchtsalzlösungen, wie er sich ausdrückt, zu imprägnieren und dann abzubrennen. Das Abbrennen ist erst dann möglich, wenn er den Faden mit einem alkalischen Bad behandelt hat.

Studiert man die Erteilungsakten des interessanten Patentes, so findet man, daß die Erteilung in der Hauptsache darauf zurückzuführen ist, daß seinerzeit der Erfinder, ebenso das Patentamt, annahm, es sei bis dahin unmöglich gewesen, einen künstlichen dünnen Faden mit Leuchtsalzlösungen zu imprägnieren, wie dies bei natürlichen Fäden bis dahin gewohnt war. Diese Voraussetzung des Patentamts und des Erfinders haben sich in späterer Zeit als ein Irrtum erwiesen. Das Plaissetty-Patent datiert vom April 1902, aber bereits 1891 hatte [illegible] ein belgisches Patent angemeldet, welches 1893 in einer Druckschrift veröffentlicht wurde, und welches die Imprägnierung eines künstlichen dünnen Fadens, einer Chardonnet-Seide mit Leuchtsalzlösungen zum Gegenstand hatte.

Das zweite Moment des Plaissetty-Patentes war die Behandlung eines mit Leuchtsalzen imprägnierten künstlichen Fadens mittels eines alkalischen Bades. Als solches alkalisches Bad gibt Plaissetty Ammoniak an. Bereits zwei Jahre vor Plaissetty, nämlich 1900, hatte der Amerikaner Blanc du Lury, der Lehrer Plaissettys, in einer deutschen Patentschrift voll klar zum Ausdruck gebracht, daß mit Leuchtsalzlösungen imprägnierte künstliche Fäden durch ein Ammoniakbad geführt werden müssen. Also auch dieser Punkt des Plaissetty-Patentes war bekannt. Der Unterschied zwischen dem Verfahren von Lury und dem von Plaissetty bestand lediglich in der Methode der Imprägnierung. Lury setzte die Leuchtsalze der fertigen Masse zu, aus welcher die künstlichen Fäden gezogen wurden, Plaissetty aber setzte die Leuchtsalze dem bereits gefertigten fertigen künstlichen Faden zu.

Wir sehen also, daß sämtliche Bestandteile des Plaissettyverfahrens einzeln bekannt waren. Nichtsdestoweniger hat die Nichtigkeitsabteilung des Kaiserlichen Patentamtes eine Erfindung Plaissettys als vorliegend erachtet und zwar hat sie die Erfindung darin gesehen, wie Plaissetty die einzelnen, wenn auch bekannten Momente aneinanderreihte und zu einem einheitlichen Ganzen gruppierte. Sie hat das Patent als ein Kombinationspatent bezeichnet.

Bezüglich der Ammoniakbehandlung sagt die Nichtigkeitsabteilung: „Von wesentlicher Bedeutung ist, daß die Behandlung mit Ammoniak bei dem angefochtenen Patent einen neuen Erfolg zeitigt und einen ganz anderen Zweck erfüllt als bei dem bekannten Verfahren. ... Im übrigen ist nicht strittig, daß auch die Anwendung einer bekannten Maßnahme zu einem neuen Zweck sehr wohl noch eine Erfindung sein kann." — „Eine Umwandlung der Leuchtsalze in die entsprechenden Hydroxyde findet freilich immer statt, wenn leuchtsalzhaltige Fäden mit Ammoniak behandelt werden, doch ist diese chemische Reaktion nicht die eigentliche Aufgabe des im Streit begriffenen Verfahrens. Sie spielt nur insofern eine Rolle, als in technischer Beziehung neue wertvolle Wirkungen als Endresultat eintreten."

Lury hatte imprägnierte künstliche Fäden durch ein Ammoniakbad geführt, zwei Jahre später tat Plaissetty dasselbe, nur die Imprägnierungsmethode der beiden war verschieden. Wenn Plaissetty bessere Wirkungen erzielt, so liegen die Ursachen keinesfalls in der Ammoniakbehandlung, die hier gleich ist wie bei Lury, sondern sie liegen im Fadenmaterial, welches wesentlich verschieden ist von dem Lurys. Das Plaissettyverfahren läßt sich nur auf wenige Kunstseidearten anwenden und nicht, wie Plaissetty in seiner Patentbeschreibung sagt, auf künstliche Fäden aller Art. Plaissetty sagt in seiner Patentbeschreibung, daß die Fixation auf die kalte Umwandlung der Nitrate in Hydroxyde zurückzuführen sei. Dies ist ein wichtiger Punkt für die Beurteilung des Plaissetty-Patentes, namentlich für diejenigen Verfahren, bei denen nebenbei Ammoniak benutzt wird, die aber infolge der Konzentration der Lösungsmittel in der Kälte gar nicht ausführbar waren, sondern bei hohen Temperaturen vor sich gehen. Der Umfang des Plaissetty-Patentes ist durch die Entscheidung der Nichtigkeitsabteilung des Kaiserlichen Patentamtes scharf begrenzt. Die Anwendung der an sich bekannten genannten Komponenten ist nur in einer ganz bestimmten Reihenfolge und Gruppierung geschützt; dies spricht die Entscheidung klar und deutlich aus. Das geschützte Verfahren wird sich demnach durch folgende Momente charakterisieren:

Imprägnierung künstlicher dünner Fäden mit daran anschließender Trocknung, darauf anschließend kalte Umwandlung der Nitrate in Hydroxyde durch ein Ammoniakbad mit nochmaliger Trocknung, wobei die Ammoniakbehandlung mit anschließender Trocknung die Schlußoperation des ganzen Verfahrens bilden muß, denn nach der ganzen Patentbeschreibung Plaissettys ist der Zweck seines Verfahrens das Glühen der Hydroxyde. Das Herausgreifen einzelner Operationen aus dem Zusammenhang berührt das Patent nicht mehr, nur das geschlossene Ganze ist Patent.

(„Chemie".)

Technische Notizen.

Ueber das Färben von Bernstein. Mit Rücksicht auf die jetzige Mode, bei welcher Bernstein und Ambroid recht in den Vordergrund getreten sind, soll nachstehende Abhandlung einige über das Färben dieser Materiale Auskunft geben. Besser ist es allerdings, wenn ein edles Material, wie es der Bernstein ist, stets in seiner Naturfarbe belassen wird.

Will man Bernstein färben, so handelt es sich um eine Flüssigkeit, in welcher das Material erhitzt werden soll; es finden die folgenden Bedingungen entsprochen werden: 1. Der Siedepunkt der Flüssigkeit muß über 150° C liegen, besser ist es, diese bei etwa über 200° C; 2. Der Bernstein darf durch die erhitzte Flüssigkeit weder angegriffen, noch auch in seinen physikalischen Eigenschaften verändert werden. 3. Die Flüssigkeit muß Farbstoffe lösen und auch auf diese entweder gar nicht oder mindestens nicht rasch zersetzend einwirken. Hierbei ist zu erwähnen, daß auch die anzuwendenden Farbstoffe beim Erhitzen auf 150—200° C sich nicht zersetzen dürfen.

Von den fetten und ätherischen Oelen, ferner von festen, fetten und Kohlenwasserstoffen, deren Schmelzpunkt unter 150° C liegt, dürften manche diesen Anforderungen entsprechen. Die Versuche, dem Bernstein verschiedene Farbtöne zu erteilen, wurden mit Leinöl ausgeführt. Von Farbstoffen lösten sich in demselben, ohne beim Erhitzen auf 200° C sich ganz zu zersetzen, Drachenblut, Alizarin, Purpurin, Indigo. Von den Anilinfarbstoffen lösten sich im reinen Leinöle weder Fuchsin, noch Anilinviolett, noch Methylgrün und auch Alkaliblau. Zur Durchführung wurde eine abgewogene Menge des feingepulverten Farbstoffes in eine ebenfalls abgewogene Menge Leinöls eingerührt, das zu färbende Stück Bernstein in die Flüssigkeit eingehängt, ein Thermometer eingesenkt und nun langsam zur Temperatur von 190—200° C erhitzt. Die Flüssigkeit wurde nun einige Minuten lang konstant bei der erreichten Temperatur von 180—200° C erhalten, hierauf durch Entfernen der Wärmequelle die erhitzte Flüssigkeit allmählich auf Lufttemperatur abkühlen gelassen. Das aus dem Oele herausgenommene Bernsteinstück zeigte sich nach dem Reinigen gefärbt.

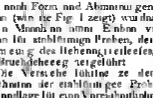
Mit den oben angegebenen Farbematerialien lassen sich verschiedene Farben erzielen, die außerdem je nach dem Verhältnis der Farbstoffmenge zur Leinölmenge verschiedene Farbentöne geben. Mit Drachenblut kann ein helleres oder ein dunkleres Rötlichbraun erzielt werden, mit Alizarin ein Hochgelb, mit Purpurin ein Orangegelb, mit Indigo ein lichteres oder dunkleres Grün, Dunkelblau und Schwarz. Für den letztgenannten Farbstoff sollen die Mengen [illegible], die eingehalten werden müssen, um die gewählten Farbentöne zu erzielen, im folgenden angegeben werden. Für Lichtgrün setzt man zu je 100 Tl. Leinöl 0,25 Tl. Indigo, für Dunkelgrün zu je 100 Tl. Leinöl 0,5 Tl. Indigo. Für Dunkelblau müssen zu je 100 Tl. Leinöl je 1 Tl. Indigo und endlich für Schwarz zu je 100 Tl. Leinöl 4—5 Tl. Indigo hinzu; der Indigo löst sich beim Erhitzen des Leinöls in demselben auf, färbt dieses bei sehr schön purpurrot. Beim öfteren Erhitzen dieser Mischungen auf 200° C gehen Veränderungen sowohl mit dem Indigo, wie auch mit dem Leinöl vor sich. Das Leinöl wird dickflüssiger, braun gefärbt, auch ist es an sich beim Erhitzen nicht mehr so schön purpurn wie mit unverändertem Indigo. Vom Indigo wird jedenfalls ein Teil zersetzt, ein Teil wird bereits verflüchtigt. Mit einer durch Erhitzen veränderten Mischung färbt sich Bernstein bräunlich. Will man deshalb von Grün und Blau reine Farbentöne erhalten, so ist es notwendig, diese Farbebäder öfters zu erneuern. Beim Schwarzfärben ist dies wohl nicht so notwendig, doch läßt sich auch in diesem Falle beobachten, daß die Operation leichter und besser bei Anwendung frischer Farbebäder gelingt, oder wenn wenigstens nach jedesmaligem Erhitzen eine kleine Menge nicht gelösten Indigos dem Leinöl zugesetzt wird. Für das Schwarzfärben ist auch das Einhängen des Bernsteins in die Flüssigkeit nicht erforderlich, es erfolgt sogar rascher, wenn der Bernstein mit den am Boden liegend bleibenden sich nicht lösenden Teilen des Indigos in unmittelbare Berührung kommt.

Von einem Bernsteinfundorte der Insel Sizilien werden Stücke in den Handel gebracht, die sich durch grünliche oder blaue Fluoreszenz auszeichnen. Nachdem es nun gelungen war, dem Bernstein verschiedene Farben zu erteilen, schien es nicht unwahrscheinlich, daß eine derartige Fluoreszenz ebenfalls nachgeahmt werden könne. Bringt man in Leinöl fein gepulverten Asphalt und erwärmt bis zum Kochen des Leinöls, so löst sich ein Teil des Asphalts, es wird eine bräunliche Flüssigkeit erhalten, die deutliche grüne Fluoreszenz zeigt. Wird nun der Bernstein in dieser Flüssigkeit längere Zeit auf 200° C erhitzt, so nimmt er eine bräunliche Farbe an und Bernsteinfluoreszenz [illegible] grünlich. Die Fluoreszenz wird aber viel deutlicher und auffallender, wenn der mit Asphalt behandelte Bernstein nachträglich in einer Mischung von 100 Tl. Leinöl und 1 Tl. Indigo erhitzt wird. Aber nicht bloß allein der Asphalt ist zu verwenden, um diese Fluoreszenz zu erzeugen, sondern auch mit Kohlenwasserstoffen, die selbst Fluoreszenz besitzen, kann dem Bernstein Fluoreszenz erteilt werden.

Für die Praxis bei dem Färben des Bernsteins bietet es Interesse, als es Tatsache ist, daß dieser Rohstoff sich auf ähnlichem Wege in der Farbe verändern läßt. Gelänge es, je dem Bernstein die Nuance hoher Imaqualitäten zu geben, so wäre hierdurch allerdings ein großer Erfolg zu verzeichnen. Uebrigens ist das [illegible] des Färbens von minderwertigem Bernstein so einfach, daß solche [illegible] gut zu [illegible] gemacht werden und dadurch eine angemessene Verwendung finden. Die Erteilung einer Fluoreszenz dürfte für Bernstein gewisse Bedeutung sein.

(Zeitschr. für Drechsler etc.)

Digitized by Google



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Dipl.-Ing. Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Dr. Paul Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Kurt Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Oktober 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (15. u. 16. ... Seiten stark). Bezugspreis jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 18.—, Ausland M. 20.—, Einzelheft 80 Pf. Anzeigenpreis 50 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusendungen f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München, Winzererstr. 43; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 20

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Mechanische Kautschukprüfungen und neuere Prüfeinrichtungen für diesen Zweck.[1]

Von Professor K. Memmler, Dipl.-Ing., ständiger Mitarbeiter am Königl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde.

Das Königliche Preußische Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde bei Berlin hat im Laufe der letzten Jahre sich eingehender Beschäftigung mit der Chemie des Kautschuks und insbesondere auch der Frage der mechanischen Prüfung von Weichgummi zugewandt. Ein Teil der hierbei erhaltenen Ergebnisse ist bereits in den „Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt" sowie in den Berichten des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes von mir und Herrn Ingenieur A. Schob veröffentlicht worden. Des weiteren habe ich in dem gemeinsam mit meinem Kollegen Professor Dr. Hinrichsen herausgegebenen Buche „Der Kautschuk und seine Prüfung" (Leipzig 1910 S. Hirzel) versucht, eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Frage der mechanischen Kautschukprüfung unter kritischer Bewertung der einschlägigen bisherigen Fachliteratur zu geben. Der Direktor des Königlichen Materialprüfungsamtes, Herr Geh. Ober-Regierungsrat Professor Dr.-Ing. Martens, dem die Materialprüfungstechnik auch bekanntermaßen auf anderen Gebieten große Förderung und eine Fülle von Entwürfen neuer Prüfungsapparate verdankt, hat seine Arbeitskraft und seine Erfahrungen gleichfalls, soweit er es irgend ermöglichen konnte, in den Dienst dieser Sache gestellt und mehrere neue Apparate und Maschinen für die mechanische Kautschukprüfung entworfen, von denen eine größere Zahl auf der diesjährigen Londoner Kautschuk-Ausstellung, an der sich das Materialprüfungsamt beteiligte, vorgeführt wurden.

Im folgenden soll zunächst ein kurzer zusammenfassender Ueberblick über Ergebnisse und Erfahrungen, die bei den Arbeiten über mechanische Kautschukprüfungen im Materialprüfungsamte gewonnen wurden, gegeben werden.

Im Materialprüfungsamte hat man bisher grundsätzlich, sobald es sich darum handelte, neue Gebiete der Materialprüfungstechnik zu erschließen, zunächst Klarheit über verschiedene technische Einzelheiten, also über zweckentsprechende Vereinheitlichung über Probeform und Abmessungen zu verschaffen gesucht, ehe man dazu überging, die Eigenschaften der betreffenden Materialien selbst durch größere Versuchsreihen zu erforschen. So ist auch bezüglich der mechanischen Kautschukprüfung verfahren worden. Soweit in der Praxis mechanische Kautschukprüfungen überhaupt schon in Anwendung waren, handelte es sich in der Regel um die Zerreißprobe mit Stab- oder bandförmigen Probekörpern. Es lag daher nahe, sich zunächst mit dieser Versuchsart und Probeform zu befassen. Das ist geschehen. Bezüglich der Ergebnisse und genaueren Begründung der bei dieser Gelegenheit gezogenen Schlußfolgerungen wird auf die von mir in Gemeinschaft mit Ingenieur A. Schob in den „Mitteilungen aus dem Königlichen Material-Prüfungsamt" 1909 Heft IV veröffentlichte Arbeit „Beiträge zur Frage der mechanischen Prüfung von Weichgummi" verwiesen, aus der hier nur kurz das Folgende auszugsweise wiederholt wird.

Versuche mit verschiedenen Gummisorten und sehr nach Form und Abmessungen verschiedenen Stabformen (wie sie Fig. 1 zeigt) wurden in der Schopper-Dalén'schen Maschine unter Einbau von Einspannvorrichtungen für stabförmige Proben, durch Zugversuch unter Bestimmung des Dehnungsverlaufes, der Bruchfestigkeit und Bruchdehnung durchgeführt.

Die Versuche führten zu dem Schlusse, daß die Eigenschaften der stabförmigen Probe ihre Verwendung als Grundlage für eine Vereinheitlichung der mechanischen Gummiprüfung stark in Frage stellen. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Einspannung der Probe in die

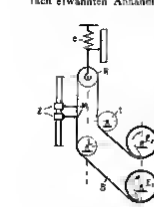
Stabform
Ringform

Fig. 1. Formen der Probekörper für Zerreißversuche.

---

[1] Nach einem auf dem Internationalen Kautschukkongreß in London 1911 gehaltenen Vortrage bearbeitet.

Digitized by Google



Maschine und dem Umstande, daß gerade bei sehr elastischen, also hochwertigen Gummisorten die Brüche fast durchweg im eingespannten Stabkopfe, d. h. nicht im freien Stabteil erfolgen, wodurch die Ergebnisse naturgemäß fehlerhaft beeinflußt werden. Ferner ist die genügend saubere Herstellung von Stabproben mit Stabköpfen nicht ganz einfach und auch die Dehnungsmessung bietet gewisse, in unserer bezüglichen Abhandlung eingehend erörterte Schwierigkeiten. In der Hand des unerfahrenen Beobachters kann die stabförmige Probe leicht zu fehlerhaften Schlüssen über Eigenschaften und Güte des geprüften Materials führen.

Mit den gleichen 6 Gummisorten, die für die Versuche mit stabförmigen Gummiproben benutzt wurden, sind nun auch eine größere Anzahl von Zerreißversuchen mit ringförmigen Probekörpern mit den Einrichtungen der Schopper-Dalén-Maschine ausgeführt worden. Anfangs bot auch hier die genügend saubere Herstellung der Ringproben mit der Schopperschen Stanzpresse Schwierigkeiten. Herr Ingenieur Schob hat sich eingehend mit diesen Fragen befaßt und es ist ihm schließlich gelungen, durch Anwendung von geeigneten Führungsringen gleichmäßig saubere zylindrische Proberinge herauszustanzen. Ueber die hierzu beschafften Einrichtungen und die getroffenen Maßnahmen gibt unsere oben schon genannte gemeinsame Arbeit (Mitteilungen aus dem K. M. A. Heft IV) ausführlichen Aufschluß. Neuerdings wurden auch mit gutem Erfolg die Ringe auf der Drehbank mit dem Messer herausgeschnitten.

Bei den Versuchen mit den ringförmigen Probekörpern wurde erkannt, daß diese Probenform mancherlei Vorzüge gegenüber der stabförmigen aufweist. Probenherstellung, Versuchsdurchführung und Dehnungsmessung sind wesentlich einfacher und zuverlässiger als mit der Stabprobe. Zudem ist die Ringprobe auch bei sehr elastischen Gummisorten, bei denen die Stabprobe wegen der Brüche im Stabkopf ganz versagte, gut anwendbar. Wegen der genaueren Begründung dieser Schlußfolgerungen wird gleichfalls auf unsere ausführlichen, mehrfach erwähnten Abhandlungen verwiesen.

Fig. 2. Schema einer Belastungsvorrichtung für Gummibänder nach A. Schob.

Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß auch gegen die Ringprobe Einwendungen erhoben sind. Größere Bedeutung ist jedoch nur dem Einwande beizulegen, daß die Anwendung der ringförmigen Probe die zu prüfenden Weichgummisorte in einer Form verlangt, die Herausarbeiten der Ringe in den zu wählenden Abmessungen aus dem fertig vulkanisierten Gebrauchsstück ohne weiteres ermöglicht; hierfür können sonach nur Weichgummiplatten oder -streifen, ferner Schläuche oder Gebrauchsgegenstände in ähnlichen Formen und Abmessungen in Frage kommen. Bandförmige Proben, d. h. nicht geschlossene Ringe könnte man vielleicht nach einem Vorschlage von A. Schob auf der in Figur 2 dargestellten Vorrichtung prüfen; indessen muß ich bemerken, daß Versuchserfahrungen mit diesem Apparate z. Zt. noch nicht vorliegen. Im übrigen trifft der obige Einwand bis zu gewissem Grade auch die stabförmige Probe, denn auch diese wird sich nicht aus jedem der vielgestaltigen Gebrauchsstücke aus Gummi herausarbeiten lassen. Letzten Endes führt dieser Einwand gegen die Ringprobe ganz allgemein zu der Frage, welchen Charakter die mechanische Kautschukprüfung überhaupt haben soll; am Schlusse dieser Abhandlung wird hierauf noch kurz einzugehen sein.

Die oben mitgeteilten Erfahrungen über die Vorzüge der Ringprobe gegenüber der Stabprobe rechtfertigen jedenfalls den Entschluß des Amtes, vorderhand für weitere Zerreißversuche, wenn irgend möglich, die Ringprobe anzuwenden. Es war hiernach aber geboten, sich mit ihren Eigentümlichkeiten noch näher zu befassen, um bei etwa in Aussicht zu nehmender allgemeiner Anwendung für Weichgummifestigkeitsversuche über die notwendigen Erfahrungen zu verfügen. Es ist daher versucht worden, durch eine größere Zahl von Versuchen mit recht verschiedenen Handelssorten von Weichgummi die nachstehenden Fragen zu beantworten:

1. Welchen Einfluß hat das Wandern des Proberinges während des Versuches über die Einspannrollen der Schopper-Maschine auf den Ausfall der Festigkeitszahlen, bezw. ergeben sich wesentlich andere Werte, wenn der Ring während des Versuches nicht über die Rollen läuft?
2. Welchen Einfluß hat die Art der Herstellung der Ringprobe auf die Festigkeitsergebnisse; ist insbesondere mit der bisher im Materialprüfungsamte gebräuchlichen Art des Herausstanzens der Probe mittels der Schopperschen Stanzpresse eine nachweisbare Vorbeanspruchung des Materials verbunden?
3. Welchen Einfluß üben die Abmessungen des Ringes (verschiedene Ringbreite und Dicke, verschiedener Durchmesser) bei Anwendung des gleichen Einspannungsverfahrens der Ringprobe auf den Ausfall der Festigkeitsergebnisse aus?

Ueber die Ergebnisse dieser Versuche ist ausführlich in den „Mitteilungen aus dem K. M. A. 1911, Heft IV" von mir und Herrn Schob berichtet. Auszugsweise wird hier kurz das Folgende mitgeteilt.

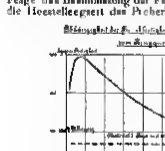
Mehrfach und schon früher von anderen Forschern, z. B. von Stévart und Breuil, ringförmige Probekörper benutzt worden, jedoch in der Regel ohne Bewegen der Ringe über die Einspannrolle. Es bot sonach Interesse zu ermitteln, ob das Bewegen des Ringes über die Einspannrollen von Einfluß auf die Festigkeitsergebnisse ist.

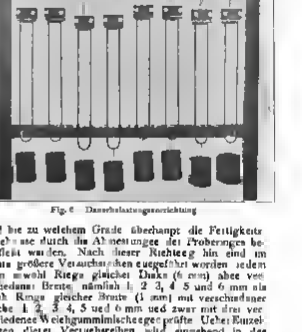
Die Ergebnisse waren z. T. überraschend insofern, als bei allen vier geprüften Materialien die Bruchfestigkeit erheblich kleiner gefunden wurde, wenn man feststehende Ringe verwendete; bei einem Material ergaben feststehende Ringe sogar um nahezu 75% kleinere Bruchfestigkeit als über die Rollen wandernde Ringe. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zahlenmäßig zusammengestellt. Es ergab sich bei diesen Versuchen bei feststehenden Ringen überdies eine andere Einordnung der vier geprüften Materialien hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit als beim wandernden Ringe und zwar erwies sich die Einordnung nach den Ergebnissen der feststehenden Ringe als unwahrscheinlich, wenn man Eigenschaften, wie die chemische Zusammensetzung,

Tabelle 1. Vergleich der Bruchfestigkeiten wandernder und festliegender Ringe

Material	Art der Einspannung	Bruchspannung in kg/qcm	Verhältniswerte (wandernde Ringe = 100 gesetzt)
I	wandernd	[illegible],7	100
	festliegend	65,4	81
II	wandernd	90,6	100
	festliegend	21,4	24
Va	wandernd	67,1	100
	festliegend	56,0	58
VIIa	wandernd	37,3	100
	festliegend	30,7	91

Digitized by Google





den Grad der Dehnbarkeit usw. der Gummisorten in Rücksicht zog.

Auch hinsichtlich der Dehnungsmessung am feststehenden Probering ist Vorsicht geboten, denn aus Tabelle 1 geht auch hervor, welche erheblichen Unterschiede der Meßergebnisse erzielt wurden, je nachdem das eine oder andere Dehnungsmeßverfahren angewandet wird.

Man kann nach alledem den Schluß ziehen, daß einwandfreie Versuchsergebnisse bei Festigkeitsversuchen mit ringförmigen Weichgummiprobekörpern sich nur erzielen lassen, wenn der Probering während des Versuches über die drehbar anzuordnenden Einspannrollen ständig wandert.

Eine gewisse praktische Bedeutung hat ferner die Frage der Beeinflussung der Festigkeitsergebnisse durch die Herstellungsart der Proberinge.

Figur 3.

Bereits vorher wurde bemerkt, daß wir im Materialprüfungsamte die Ringe entweder durch Herausstanzen mit der Schopper'schen Stanzpresse oder auf der Drehbank hergestellt haben. Hinsichtlich der ersteren Herstellungsart konnte vermutet werden, daß durch den mit großer Geschwindigkeit und Kraftaufwand geführten Stanzschnitt die in den Führungsringen fest eingepreßte Gummiprobe eine Vorbeanspruchung erfährt, die von Einfluß auf den Ausfall der Festigkeitsergebnisse sein kann. Durch Versuche an 100 gestanzten und 100 herausgeschnittenen Ringen ist nun bei zwei Materialien mit recht verschiedenen Festigkeitseigenschaften der Nachweis erbracht worden, daß für praktische Festigkeitsversuche Beeinflussungen der Festigkeitseigenschaften durch Schneiden oder Stanzen belanglos sind, daß man aber gut tut, bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Materialien stets dasselbe Herstellungsverfahren anzuwenden.

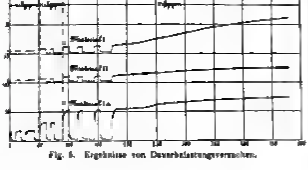
Wollte man allgemeinere Anwendung der ringförmigen Probe ins Auge fassen, so war zunächst besonderer Wert auf die Feststellung zu legen, welche Abmessungen des Ringes die zweckentsprechendsten sind und bis zu welchem Grade überhaupt die Festigkeitsergebnisse durch die Abmessungen der Proberinges beeinflußt werden. Nach dieser Richtung hin sind im Amte größere Versuchsreihen ausgeführt worden, indem man sowohl Ringe gleicher Dicke (6 mm) aber verschiedener Breite, nämlich 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mm, als auch Ringe gleicher Breite (1 mm) mit verschiedener Dicke 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mm und zwar mit drei verschiedenen Weichgummimischungen prüfte. Ueber Einzelheiten dieser Versuchsreihen wird eingehend in der schon oben erwähnten Arbeit berichtet. Das Bemerkenswerteste der Ergebnisse ist graphisch dargestellt in Figur 3. Man erkennt daraus, daß Beeinflussung durch den Probenquerschnitt bei allen drei Materialien hinsichtlich der Dehnung nicht feststellbar ist, daß hingegen die Bruchfestigkeit bei einzelnen Materialien durch die Ringabmessungen beeinflußt wird und zwar sind es gerade die edlen, elastischen Gummisorten, die dieser Beeinflussung mehr unterliegen als die weniger edlen und nicht so elastischen Mischungen. Es legt dies die Vermutung nahe, daß hier Oberflächenspannungen eine Rolle spielen, denen Materialien mit großem Formänderungsvermögen mehr ausgesetzt sein werden, als solche mit geringerem. Ein gesetzmäßiger Einfluß der Größe des Innendurchmessers der Proberinge auf Festigkeits- und Dehnungsergebnisse konnte nicht ermittelt werden.

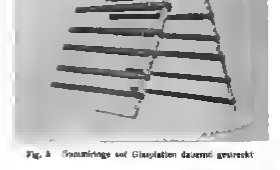
Fig. 5. Dauerbelastungsvorrichtung.

Neben diesen zunächst rein methodischen Arbeiten ist man im Materialprüfungsamte auch bemüht gewesen, durch Anwendung anderer Versuchsverfahren als des Zerreißversuches Gummimischungen zu klassifizieren. Nach den Entwürfen von A. Martens hat die Firma L. Schopper in Leipzig eine Dauerversuchsmaschine gebaut, die in Fig. 4 vorgeführt wird. Die Maschine prüft unter fortwährendem Wechsel der Zugspannungen zwischen einem Kleinst- und einem

Fig. 4. Dauerversuchsmaschine nach Martens-Schopper.

Google





Höchstwert gleichzeitig 4 Ringe, jede Beanspruchung wird gezählt; sobald ein Ring reißt, steht das Zählwerk der Maschine still. Die bleibenden Veränderungen nach bestimmten Lastwechselzahlen wurden in einer besonderen Vorrichtung stets unter der gleichen Belastung der Ringe gemessen. In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse solcher Dauerversuche zahlenmäßig zusammengestellt.

Tabelle 2. Dauerzugversuche nach Memmler mit Ringen aus verschiedenen Mischungen

Material-Nr.	Materialbezeichnung durch Firma	[illegible]	Mittlere Lastwechselzahl bis zum Bruch aus 3 Pr. abweichenden Zahlen	Verhältniszahlen der Einzelwerte = Z A, wenn Z A_m = 100 gesetzt wird	Bemerkungen
1	Para mit 10% S richtig vulkanisiert	84 86 85	180 300	117 92 91	Während des Versuchs tritt Abnutzung auf der Innenfläche ein
2	desgl. um 25% untervulkanisiert	87 87 87	156 050	68 129 103	Starke Abnutzung auf der Innenseite. Vor völligem Bruch Auftreten mehrerer Anbrüche an Außenseite
3	desgl. um 25% übervulkanisiert	86 85 86	96 310	61 73 146	Keine Abnutzung, Anbrüche auf Innenseite
4	desgl. um 50% übervulkanisiert	86 86 86	60 480	126 102 74	Keine Abnutzung, Anbrüche auf Außenseite
5	Para dunkel richtig vulkanisiert	79 80 80	11 830	121 70 104	Anbrüche auf Innenseite
6	Sorte A richtig vulkanisiert	84 83 83	2 770	93 97 110	Nach wenigen Lastwechseln starke bleibende Dehnung. Anbrüche auf Innenseite
7	Sorte B richtig vulkanisiert	84 84 84	4 370	104 84 112	Anbrüche an den Seitenflächen
8	Sorte C richtig vulkanisiert	74 74 74	1 420	85 117 88	Anbrüche schon nach ca. 300 Lastwechseln auf Innenseite

Um auch den Verlauf der Längenänderungen von Weichgummiproben unter ruhender Dauerbelastung zu ermitteln, sind eine Anzahl von stabförmigen Gummiproben verschiedener Mischungen in einer einfachen Vorrichtung, wie sie Figur 5 zeigt, einer dauernd gleichbleibenden Belastung von 2 kg/qmm längere Zeit unterworfen. An Strichmarken auf den Proben wurde die fortschreitende Längenänderung beobachtet und die Belastung solange fortgesetzt, bis Zunahme der Längenänderung mehrere Tage lang nicht mehr meßbar war. Dann wurde entlastet und das Zurückgehen der Längenänderung in der gleichen Weise verfolgt. Die hierbei beobachteten Ergebnisse sind graphisch in Figur 6 aufgezeichnet und lassen erkennen, besonders aus der untersten Kurve, daß das Fortschreiten der Verlängerung nicht immer stetig verläuft; es treten ab und zu Beschleunigungen auf. Das dürfte damit zu erklären sein, daß die an der Oberfläche der Stäbe entstehende beginnende Rißbildung weiter und weiter in das Innere der Gummiprobe hineindringt. Die unregelmäßig eintretende Neubildung solcher Risse bringt starke Verminderungen des tragenden Querschnittes mit sich; dadurch wird bei gleichbleibender Anhängelast eine Spannungssteigerung erzeugt, auf die das noch gesunde Kernmaterial der Probe durch eine plötzlich gesteigerte Längenzunahme reagiert. Diese Proben hängen im Amte nun schon seit etwa 2 Jahren unter ständiger Beobachtung. Wie einzelne von ihnen aussehen, ist aus der Fig. 7 zu ersehen.

Fig. 6. Ergebnisse von Dauerbelastungsversuchen.

Fig. 7. Dauerbelastete Probe

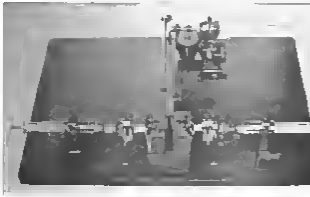
Nach dem Vorschlage von A. Memmler wurden neuerdings derartige Dauerversuche auch mit ringförmigen Probekörpern in der Weise ausgeführt, daß Gummiringe auf Glastafeln aufgespannt werden, wie es Fig. 8 zeigt. Die Ringe erfahren dadurch eine dauernde Streckung, die durch die Breite der Glasplatten gegeben ist, und können unter verschiedenen Lagerungszuständen, z. B. trocken, naß, warm, belichtet, im Freien der Witterung ausgesetzt, hinsichtlich ihrer Veränderungen ständig beobachtet werden.

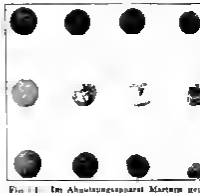
Ich will hier einschalten, daß zur Ermittelung des Einflusses der Lagerungsart auf die Festigkeitseigenschaften von Weichgummi gleichfalls schon größere Versuchsreihen im Materialprüfungsamte ausgeführt wurden, über die ich auszugsweise bereits im Buche „Der Kautschuk und seine Prüfung" auf den Seiten 251—253 berichtet habe.

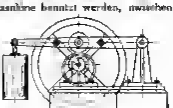
Von weiteren Arten von Dauerversuchen, die im Amte angewendet wurden, ist noch zu nennen die Benutzung des in der Papierprüfung seit Jahren mit gutem Erfolg benutzten Falzers, eines Apparates, den umgebaut für die Zwecke der Gummiprüfung Figur 9 zeigt.

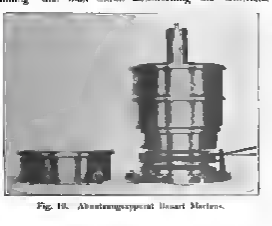
Fig. 8. Gummiringe auf Glasplatten dauernd gestreckt

Google









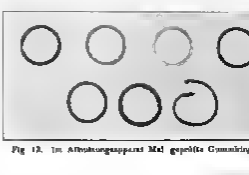


Fig. 9. Falzapparat für Gummiproben.

Fig. 11. Im Abnutzungsapparat Martens geprüfte Gummikugeln.

In der Maschine wird ein Streifen aus einer Gummiplatte durch die rechts und links angebrachten Spiralfedern unter eine bestimmte Spannung versetzt und dann mittels der [illegible] hin- und hergehenden Schienen fortwährend zwischen 2 Rollenpaaren hin- und hergezogen, wodurch die belastete Probe in ihrer Mitte vor- und rückgebogen, gleichsam gefalzt wird und dadurch auf eine Zermürbung des Materials hingewirkt wird.

Martens hat ferner neuerdings eine Dauerversuchsmaschine zur gleichzeitigen Prüfung von 10 Weichgummiringen entworfen. Die Maschine wird vorwiegend benutzt werden können, um Gummiringe einer bestimmten Zahl von Anspannungen gleicher Größe zu unterwerfen und durch Vergleich der Festigkeitseigenschaften vor und nach der Beanspruchung in der Dauerversuchsmaschine die Gummisorten zu klassifizieren.

Für viele Verwendungszwecke des Weichgummis in der Technik hat die Kenntnis des Verlaufes der Abnutzung durch Reibung des Gummikörpers auf ihrer Unterlage besondere Bedeutung. Es ist im Amte versucht worden, diesem Bedürfnis durch Entwicklung von Verfahren zur vergleichenden Abnutzungsprüfung vulkanisierter Gummimischungen Rechnung zu tragen. Zwei verschieden konstruierte Apparate wurden hierzu gebaut und ausgeprobt.

Der Apparat von **Martens**, wie ihn Figur 10 zeigt, läßt in einer V-förmigen Rinne Kugeln von 30 mm Durchmesser der zu vergleichenden Mischungen unter starker durch Aufsatzgewichte veränderlicher, noch unmittelbarer Belastung dauernd umlaufen, wodurch die Kugel nach und nach abgenutzt wird und schließlich durch eine von ihrem Innern her einsetzende Zerstörung völlig zermürbt werden kann. Den Verlauf der Abnutzung, den man durch Ermittelung der Gewichtsabnahmen nach bestimmten Umdrehungszahlen des Apparates verfolgt, sowie die eigenartigen Zerstörungserscheinungen — einige sind in Figur Nr. 11 dargestellt — gaben bei den bisher geprüften Sorten außerordentlich charakteristische Unterschiede.

Ein zweiter Abnutzungsapparat ist von dem im Amte beschäftigten Mechaniker Mai angegeben und gebaut worden. Er ist in Figur Nr. 12 dargestellt. Er läßt Gummiringe, wie sie für die Zerreißversuche in der **Schopper-Dalén**-Maschine benutzt werden, zwischen zwei Walzen unter Belastung durch Anhängegewichte laufen und erzielt auch dadurch eine Abnutzung, die als Gewichtsabnahme feststellbar ist und als Vergleichsmaßstab für verschiedene Gummisorten benutzt werden kann. Wie verschieden sich die Gummisorten bei diesem Verfahren verhalten und abnutzen, zeigen die Figuren Nr. 13 und Nr. 14. Letztere zeigt den Verlauf der Abnutzung bei zwei verschiedenen Gummisorten in graphischer Darstellung.

Fig. 12. Abnutzungsapparat Bauart Mai.

In nächster Zeit wird es möglich sein, im Materialprüfungsamt auch Erfahrungen über die zweckmäßigste Form des Versuchsverfahrens und über das Verhalten des Kautschuks bei Druckbeanspruchungen zu sammeln. Zu diesem Zwecke ist gleichfalls nach Angaben von A. **Martens** eine Presse zur Ausführung von Druckversuchen mit sechs Kautschukzylindern gebaut worden.

Fig. 10. Abnutzungsapparat Bauart Martens.

Fig. 13. Im Abnutzungsapparat Mai geprüfte Gummiringe.

Fig. 14 Verlauf der Abreißung (Apparat Mai)

An Hand der Figur 15 wird die Konstruktion der Presse verständlich sein. Sie ermöglicht durch Anordnung von hydraulisch mit Wasserleitungsdruck von 3 Atm. betätigten Preßzylindern verschiedene großen Kolbenquerschnitte gleichzeitig sechs kleine Probezylinder der gleichen Mischung zu prüfen, indem die Zylinder durch den gleichen Wasserdruck 3 verbundenen hohen spezifischen Belastungen nacheinander unterworfen werden, und durch entsprechend angeordneten Zeigervorrichtungen können hierbei die Zusammendrückungen der Probe ermittelt werden.

Ein anderes Amt gebräuchliches Prüfungsapparat dient dazu, die Eindruckhärte von Kautschukscheiben unter Anwendung der Kugeldruckhärte-Verfahrens, nach Brinell zu bestimmen. Eine kleine auf der Gummischeibe aufgesetzte Stahlkugel, die durch Aufsetzen von Gewichte innerhalb bestimmter Grenzen belastet werden kann, erzeugt hierbei in der Gummischeibe einen Eindruck, dessen Tiefe durch Zeigerübertragung an einer Skala erkennbar gemacht wird und als Vergleichsmaßstab benutzt werden kann.

Zum Schlusse seien hier noch einige allgemeine Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Frage der mechanischen Kautschukprüfungen angefügt. Aus dem obigen kurzen Berichte über die Tätigkeit des Materialprüfungsamtes auf diesem Gebiete wird man ersehen können, daß man in Deutschland nach Kräften bemüht ist, zur Lösung dieses Problems beizutragen, daß der Fachindustrie ist zu raten, daß auch in anderen Ländern findige an dieser Aufgabe eine beteiligt wird. Es wird auch nun darum handeln, die Erfahrungen aller dieser Arbeiten so zusammengefaßt zu sammeln und zu verarbeiten, daß die auf möglichst einheitliche und möglichst allgemein anerkennte Methoden der mechanischen Kautschukprüfung aufgebaut werden können. Methoden, die ausschließende technologischen und wirtschaftlichen Bewertung und Klassifizierung von Kautschukwaren ermöglichen und nach dieser Richtung hin sowohl den Interessen des Erzeugers, als auch der Verbraucher von Gummiwaren gerecht werden. Jeder, der Gelegenheit hat, den Fragen der mechanischen Kautschukprüfung nur etwas näher zu treten wird sich bald erkennen daß trotz des sich von verheißenden Fortschritten der Forschung in den betreffenden Interessenkreisen z. T noch ganz unklaren Vorstellungen über die Grenzen einer mechanischen Kautschukprüfung bestehen, bezw. über den allgemeinen Charakter, den eine solche Prüfung haben sollte, herrschen. Sind wird wohl zu allem sich über folgende grundlegende Fragen klar werden müssen

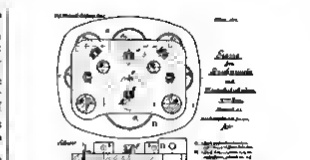


Fig. 15.

a) Ist die orchestische Kautschukprüfung auf ein Feststellung der festigkeits und elastischen Eigenschaften einer Gummimischung unabhängig von der Art und Weise, wie die aus der Mischung hergestellten Gebrauchsgegenstände (Schläuche, Scheiben, Ringe, Platten, Formstücke u. a.) in der Praxis beansprucht werden, zu beschränken.

b) oder sollen Prüfungsverfahren angewendet werden, bei denen entweder fertige Gebrauchsstücke oder aus ihnen herausgeschnittene Probestücken Beanspruchungen unterworfen werden, wie sie das betreffende Gebrauchsstück auch bei seiner späteren Verwendung in der Praxis erfahren wird

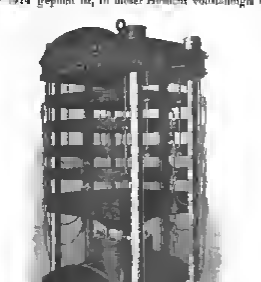
Die letztere Prüfungsart wird, obwohl sie vom praktischen Standpunkt aus als die erstrebenswertere anzusehen ist, wie bei einigen Unbequemlichkeiten einzusehen ist, mannigfachen versuchstechnischen Schwierigkeiten begegnen, so ward sehr schwer halten mit dieser Prüfungsart bei der großen Vielseitigkeit der Verwendungsarten der Kautschukfabrikate gemeinsam Grundlagen für Prüfungsverfahren aufzustellen, die in einem wesentlichen Punkten Einheitlichkeit der Versuchsanstellung an den verschiedenen Prüfungsstellen ermöglichen

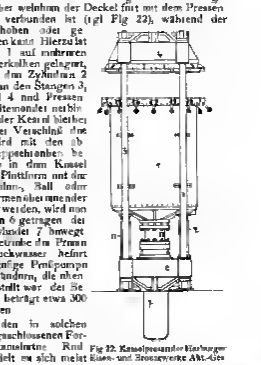
Man wird daher wohl dazu tendieren müssen, die erstere Prüfungsart (Qualitätsprüfung) zu anzuwenden, daß sie als einheitlicher Gütemaßstab an allen Gummierzeugnisse ohne übermäßigen Aufwand an Zeit und Probematerial und ohne schwierig herzustellende Versuchsmischungen angelegt werden kann.

Die Technik der Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der II. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau (Schluß)

Die fertig gemischte Kautschukmasse wird entweder zu Platten ausgewalzt, aus denen die verschiedenen Gegenstände hergestellt werden — meist noch wieder hohlem Dornkörper, um die erforderliche Dicke zu erhalten — oder die Formgebung erfolgt durch die Spritzmaschine, mit der Stranggummen, wenn es sich darum handelt, Körper gleichmäßigen Querschnitts in großen Längen zu fabrizieren. Demgemäß hatte naturgemäß die Ausstellung dieser Maschinen zu folgen. Hier ist jedoch eine erhebliche Lücke in der Ausstellung zu konstatieren denn beide Maschinengattungen waren nicht vertreten, ein Grund hierfür wird angegeben, daß die erforderlichen Fundamente für diese große Maschinen nicht hergestellt werden können. Dies ist jedoch nicht stichhaltig, denn meines warens nahmen schwere Maschinen z. B. die grünen Mischwalzen und ranige nach später zu erwähnende Vulkanisierpressen verhanden, erweiterte ist diese Entschuldigung auf die verhältnismäßig kleinen





Schlauchpressen überhaupt nicht anwendbar. Augenscheinlich hat man mehr Wert darauf gelegt, Maschinen für die Kautschukproduzenten vorzuführen und die Konsumenten erst in zweiter Linie berücksichtigt; da aber die Ausstellung gerade von Fabrikanten gut besucht wurde, ist zu erwarten, daß die nächste Ausstellung, die für 1914 geplant ist, in dieser Hinsicht vollständiger ist.

Fig. 21. Vulkanisierpresse von David Bridge & Co.

Das früher allein übliche **Einwickeln** der auf Rohren hergestellten Schläuche von Hand wird neuerdings immer mehr durch die Maschine bewirkt, nachdem es gelungen ist, einwandfrei arbeitende Maschinen zu konstruieren. Ein Stück einer solchen Maschine, die natürlich ebenso lang sein muß wie der Schlauch, also beispielsweise 30 m, hatte die mehrfach genannte Firma **David Bridge & Co. Limited** ausgestellt und führte sie im Gange vor. Der zu wickelnde Schlauch liegt auf zwei parallel zur Schlauchachse verlaufenden Rollen, die im gleichen Sinne umlaufen und je nach dem Durchmesser des Schlauches parallel verstellt werden können. Ueber dem Schlauch sind in regelmäßigen Abständen Druckrollen angeordnet, die an vertikal beweglichen Haltern sitzen, die infolge einer Feder- oder Gewichtsbelastung mit bestimmtem Druck abwärts gepreßt werden. Die ausgestellte Maschine soll sich durch sehr gleichmäßiges Pressen auszeichnen; sie kann auch mit Vorteil bei der Herstellung von runden Asbestpackungen benutzt werden. Wenn die Vulkanisation von Radreifenmänteln nicht in Formen erfolgt, muß naturgemäß eine Einwicklung des Reifens vorgenommen werden; **A. Olier & Cie** in Clermont Ferrand zeigten eine für diese zeitraubende Arbeit gebaute Maschine. Auf dem Maschinentisch war eine Vorrichtung angebracht, die den eingespannten Radreifen langsam um seine Achse drehte; senkrecht zur horizontalen Tischebene befand sich eine Führung, an der ein Spulenträger derart entlang bewegt wurde, daß die Spule den Radreifen umkreiste und der von ihr ablaufende Stoffstreifen sich um den Radreifen umwickelte. Mit dieser Maschine kann das Einwickeln in etwa zwei Minuten ausgeführt werden; man ist auch in der Lage, durch Aenderung der Steigung der Wicklung und der Stoffspannung verschiedenartige Einwickelungen zu erreichen und kann mit der Maschine sogar den fertigen Reifen in Papier einwickeln sowie durch Umkehrung der Drehrichtung das Auswickeln bewirken. Hierbei wird der Stoffstreifen wieder auf eine Spule gewickelt, so daß er sofort für eine neue Einwicklung benutzt werden kann. Ebenso wie Kalander und Schlauchpressen fehlten auch andere wichtige Maschinen, z. B. **Spreadingmaschinen, Klöppel- und Flechtmaschinen**; gleichfalls waren keine **Vulkanisierkessel** vorhanden, vielmehr von den bei der Vulkanisation benutzten Einrichtungen lediglich einige **Pressen**; letztere waren dafür aber durch mehrere bemerkenswerte Ausführungen vertreten. Auf dem Stande von **David Bridge & Co.** befand sich eine **hydraulische Presse**, ähnlich der in Fig. 21 veranschaulichten. Sie hatte sechs quadratische Preßplatten von etwa 900 mm Seitenlänge, die durch einen verhältnismäßig großen Kolben (ca. 400 mm Durchmesser) zusammengepreßt wurden. Um die Zwischenplatten bei geöffneter Presse in bestimmten Abständen zu halten, waren an der Kopfplatte der Presse mehrere Stangen befestigt, welche am unteren Ende einen Kopf und an gewissen Stellen Muttern trugen, auf welche sich die Zwischenplatten auflegten. Die Stangen führten durch vorspringende Ansätze an den Platten hindurch und waren in zwei Gruppen angeordnet, von denen die eine die Bewegung der ersten, dritten und fünften Platte, die andere die der zweiten und vierten begrenzte. An zwei gegenüberliegenden Seiten der Presse waren vertikale Dampfrohre vorgesehen, an welche mittels Verschraubungen Metallschläuche angeschlossen waren, die zu den Heizkammern der einzelnen Platten führten. Neben der Presse befand sich eine Pumpe zur Erzeugung des nötigen Druckwassers; diese und die Zylinder waren auf einem hohen Fundament befestigt, das als Wasserbehälter diente; der Antrieb erfolgte durch Riemen.

Viel beachtet wurde ferner die **hydraulische Kesselpresse** der **Harburger Eisen- und Bronzewerke Akt.-Ges.** in Harburg. Die Presse zeigte den Typ, bei welchem der Deckel fest mit dem Pressenfundament verbunden ist (vgl. Fig. 22), während der Kessel gehoben oder gesenkt werden kann. Hierzu ist der Kessel 1 auf mehreren Druckwasserkolben gelagert, die sich in den Zylindern 2 bewegen; an den Stangen 3, die Deckel 4 und Pressenkörper 5 miteinander verbinden, wird der Kessel gleitend geführt; der Verschluß des Kessels wird mit den üblichen Klappschrauben bewirkt. Die in dem Kessel befindliche Plattform, auf der die Radreifen-, Ball- oder anderen Formen übereinander angeordnet werden, wird von dem Kolben 6 getragen, der sich im Zylinder 7 bewegt. Das zum Betriebe der Pressen nötige Druckwasser liefert eine zweistufige Preßpumpe mit vier Zylindern, die ebenfalls ausgestellt war; der Betriebsdruck beträgt etwa 300 Atmosphären.

Fig. 22. Kesselpresse der Harburger Eisen- und Bronzewerke Akt.-Ges.

Bei den in solchen Pressen in geschlossenen Formen vulkanisierten Radreifen handelt es sich meist

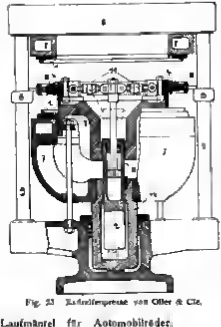


Fig. 23 Kaltpreßpresse von Oller & Cie.

um Laufmäntel für Automobilräder, während die leichten Pneumatiks für Fahrräder allgemein auf Trommeln hergestellt und nachher gewendet werden. Um nun die Vorteile der Formenvulkanisation auch bei der Pneumatikfabrikation zu erhalten, haben A. Oliva & Cie. in Clermont-Ferrand zum besonderen Vulkanisierprozeß für derartige Reifen konstruiert, welche nicht auf ihrem Stande verharren. Die Bauart dieser Presse ist aus dem Schnitt Fig. 23 zu ersehen; es wird eine Form benutzt, die aus der Oberplatte 1, der Unterplatte 2, dem Mittelstück 3 und dem mehrteiligen Kern 4 besteht. Die Platte 1 ist an der mit dem festen Pressenkopf 5 verbundenen Hutzkammer 6 befestigt, die Unterplatte an dem beweglichen Träger 7 mit heizbarem Kopf und ebenfalls mit Heizkanal versehene Mittelstück 3 liegt entsprechend 8 auf der Säule 9 verschoben werden können. Der Kern 4 ist aus mehreren Teilen zusammengesetzt, die radial bewegt werden können, wozu an der Stange eines doppeltwirkenden Kolbens 10 angreifende Hebel 11 dienen. Der Kolben 10 bewegt sich in dem hohlen Kolben 12, der den Kautschuk 13 trägt und seinerseits wieder im Kolben 14 axial verschiebbar ist, welcher mit dem Träger 7 verbunden ist. Nachdem der Formenmittelteil auf den Kern 4 aufgebracht ist, der hierbei natürlich noch nur zusammengezogen ist, wird Druckwasser unter den Kolben 10 gelassen, so daß die Hebel 11 gestreckt und der Kern noch größer gedrückt wird, bis der Kautschukmantel sich gegen den Ringteil 3 legt. Nun werden der Tisch 15 und der Träger 7 durch die Kolben 12 und 14 angehoben, bis die ganze Form noch völlig zusammen ist. In dieser Stellung wird der Reifen infolge der Heizung der Formteile vulkenisiert. Nach Beendigung derselben machen die verschiedenen Teile die entgegengesetzter Bewegungen, wobei der fertige Reifen von dem Kern abgenommen und durch einen anderen ersetzt wird.

Zum Vulkenisieren eingebesserter Stellen von Reifen für Automobilräder benutzt man vielfach eine sogenannte Schwanenhalspresse, wie Fig. 24 zeigt, welche die von der Firma Francis Shaw & Co. Ltd. eingestellte kleine Presse zusammenbaut. Das eigenartig ausgestaltete Gestell trägt oben die feste Preßplatte, während unten der Druckwasserzylinder vorge-

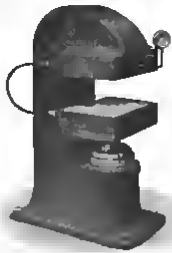


Fig. 24 Schwanenhalspresse von Francis Shaw & Co.

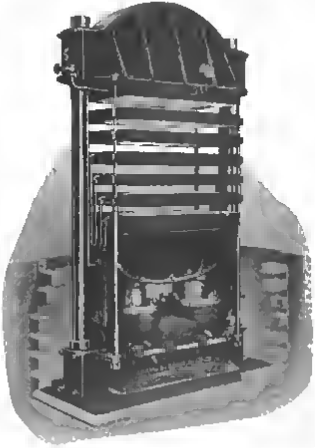


Fig. 25. Sockelplattenpresse von Francis Shaw & Co.

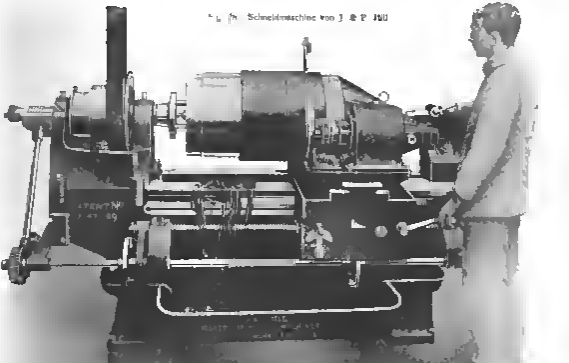
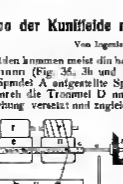


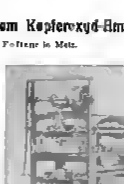
Fig. 26. Schneidmaschine von J. & P. Hill.

sehen ist, auf diesen Kolben die am Gestell geführte bewegliche Preßplatte sitzt. Zur Zuführung des Heizdampfes dient ein an beide Preßplatten angeschlossener Metallschlauch. Da die Platten von drei Seiten zugänglich sind, können auch solche Gegenstände bearbeitet werden, welche man unter eine Presse, die an zwei gegenüberliegenden Seiten der Platten Ständer besitzt, nicht bringen kann. So läßt sich beispielsweise das Zusammenvulkanisieren der Enden eines Streifens, um einen endlosen ringförmigen Körper zu erhalten, gut ausführen.

Außer dieser Presse sah man bei Francis Shaw & Co. noch eine größere hydraulische Presse, welche verschiedene recht bemerkenswerte Einzelheiten aufwies. Zur Aufnahme der Formen sind sechs Preßplatten von 660 × 1270 mm Größe vorgesehen (vgl. Fig. 25), deren unterste von zwei Kolben von 305 mm Durchmesser getragen wird. Die Zwischenplatten sind an jeder der vier Ecken mit einem vorspringenden Ansatz versehen, durch den die Distanzbolzen hindurchtreten. Die Bohrungen in diesen Ansätzen sind verschieden groß, und zwar sind sie in der obersten Platte am kleinsten, in der untersten am größten, ebenso sind die Distanzbolzen stufenweise abgesetzt, so daß jede Platte sich an den Bolzen nur um ein gewisses Stück verschieben kann, bis sie sich auf den Absatz an dem Teil, der stärker ist als die Bohrung im Führungsansatz, aufsetzt. Diese Ausbildung ist sehr einfach und leicht herzustellen und gewährleistet die parallele Distanzierung, ohne daß eine Einstellung jeder einzelnen Platte erforderlich ist. Demgemäß ist auch die Montage sehr erleichtert. Während bei der Pressen von Bridge und auch bei der Schwanenhalspresse von Shaw Metallschläuche zur Dampfzuführung für die beweglichen Platten benutzt wurden, sind hier vertikale Rohre an jeder Platte befestigt, die durch Stopfbüchsen in zwei im Pressenfundament sitzende Dampfkammern hindurchgeführt sind. Da bei dieser Anordnung die Beanspruchung der Heizrohre sehr gering ist, im Gegensatz zu den sonstigen Einrichtungen mit biegsamen Rohren oder Gelenken, ist die Betriebssicherheit eine große und kann auf eine lange Lebensdauer gerechnet werden. Man hat zwar bei Vulkanisierpressen schon früher die beweglichen Heizrohren durch Stopfbüchsen geführt, die vorliegende Ausführungsform zeichnet sich aber älteren Einrichtungen gegenüber durch besonders geschickte Anordnung und Ausbildung der einzelnen Teile aus.

Auch noch nach der Vulkanisation unterliegt der Kautschuk verschiedenen Bearbeitungen, bevor das gewünschte Fabrikat fertig ist. Abgesehen von denjenigen Arbeiten, die vor allem zur Erzielung eines guten Aussehens dienen, z. B. das Entfernen der Preßgrate, das Polieren und Lackieren, kommen eine Reihe von Formgebungsarbeiten vor, denn nicht wenige Gegenstände werden aus vulkanisiertem Kautschuk ausgestanzt, geschnitten, gefräst und gedreht, andere werden genau abgedreht und geschliffen. Von den für alle diese Arbeiten konstruierten Maschinen war auf der Ausstellung nichts zu sehen, mit Ausnahme von einigen automatischen Maschinen zum Schneiden von Bändern oder Ringen. Solche Maschinen hatten David Bridge & Co. Ltd., Francis Shaw & Co. Ltd. und J. & P. Hill in Sheffield ausgestellt. Mit diesen Maschinen werden Gummischläuche, die auf einen Dorn aufgezogen sind, in Ringe zerschnitten, indem gegen den sich drehenden Schlauch ein Messer geführt wird, das bis zum Dorn durch den Kautschuk hindurch





schneidet, dann zurückgeht, um ein bestimmtes Stück seitlich verschoben wird, wieder einschneidet und so fort, bis der ganze Schlauch zerschnitten ist. Wickelt man auf den Dorn eine dünne Platte in mehreren Windungen auf, dann erhält man bei der beschriebenen Arbeitsweise an Stelle der Ringe Kautschukstreifen. Diese Maschinen arbeiten völlig automatisch, sie können auch zum Schneiden von Isolierband benutzt werden. Während bei den erstgenannten Maschinen die zum Schneiden dienenden Messer in einem Stahlhalter auf einem Support eingespannt waren, haben J. & P. Hall auf dem Support ein Kreismesser (Fig. 26) angeordnet, das mit einem Elektromotor direkt gekuppelt ist; aus einem Rohr wird auf die Schnittstelle Wasser gespritzt, das eine kleine Rotationspumpe nach oben fördert. Der Support wird wie bei einer Drehbank durch eine Leitspindel seitlich verschoben, jedoch nur zu den Zeitpunkten, wo das Messer aus dem Kautschuk herausgegangen ist. Hierzu dient folgende Einrichtung. Auf der Leitspindel sitzt lose ein Zahnrad, das mittels einer Kupplung mit der Spindel gekuppelt werden kann. Mit dem Zahnrade kämmt ein Rad, das auf einer sich langsam drehenden Welle festsitzt. Eine neben dem Rade angeordnete Hubscheibe rückt von Zeit zu Zeit die Kupplung auf der Spindel ein und aus, so daß demgemäß die Spindel an der Drehung des Zahnrades teilnimmt oder stehen bleibt. Im ersteren Falle wird der Support um die Breite des zu schneidenden Ringes seitlich verschoben. Die Vorwärts- und Rückwärtsbewegung des Messers gegen den Dorn hin und von ihm fort wird durch eine Hubscheibe bewirkt, die auf der Welle verschiebbar ist, aber an ihrer Drehung teilnimmt. Die Breite der Ringe kann durch Verstellen der Hubscheibe leicht geändert werden.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Ausstellung trotz der vorhandenen Lücken ein erfreuliches Bild vom derzeitigen Stande der Technik der Kautschukgewinnung und Verarbeitung geboten hat. Nicht nur der Fachmann wird mancherlei Anregungen erhalten haben, auch das große Publikum wird von der Bedeutung der Industrie und den Schwierigkeiten der Verarbeitung des eigenartigen Materials die richtigen Vorstellung bekommen haben. Leider hat sich die deutsche Maschinenindustrie nur wenig beteiligt, obgleich dies durchaus nicht ihrer Größe und ihren Leistungen entspricht; hoffentlich wird sie auf der nächsten Kautschukausstellung besser zur Geltung gebracht.

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren.[1]

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz. (Fortsetzung.)

Zum Zwirnen der Fäden kommen meist die bekannten Etagenzwirnmaschinen (Fig. 35, 36 und 37) in Betracht. Die auf der Spindel A aufgestellte Spule B der Spulmaschine wird durch die Trommel D und den Lederriemen C in Umdrehung versetzt und zugleich der Faden, der hierdurch eine entsprechende Drehung erhält, über die Fadenführungen G und H abgezogen und auf die Spule F aufgewickelt. Die Spule F liegt auf der Holzscheibe E und wird von dieser mitgenommen. Der Antrieb erfolgt durch die verstellbaren Zahnräder L, M, während durch einen der Riemen K auf die Scheibe D und die Spindel A eine größere oder kleinere Umdrehung übertragen wird. Diese Maschinen sind äußerst einfach und werden von der Maschinenfabrik Karl Hamel in verschiedenen Ausführungen geliefert. — Auch Ringzwirnmaschinen nach Fig. 38 sind neuerdings in der Kunstseidefabrikation in Anwendung genommen. Der Faden der Spulen A läuft über die Spann- und Zuführungszylinder B, durch den Fadenführer C zu der Zwirnspule B, die ihren Antrieb durch E erhält.

Fig. 35.

Zwirnmaschine. Fig. 36.

Fig. 37. Etagen-Zwirnmaschine.

Eine Neuerung im Verfahren der Herstellung künstlicher Fäden unter Vermeidung jeder Unterbrechung der aus der Spinndüse austretenden Fäden während der Zwischenoperationen des Fällens, Waschens, Trocknens, Spulens und Zwirnens wurde von den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld bekannt gegeben; diese Firma hat eine Maschine hergestellt, die künstliche Fäden im kontinuierlichen Betrieb vom Augenblick des Austrittes aus der Spinndüse bis zum Aufwickeln auf der Zwirnspule behandelt. Dadurch wird viel Zeit und Handarbeit erspart im Vergleich zu den bekannten Wasch- und Trockenverfahren. Bis jetzt verfuhr man im technischen Großbetrieb derart, daß der gallertartige Zellulosehydratfaden auf Glaswalzen gesponnen wurde, und da er der nötigen Festigkeit und Handlichkeit entbehrte,

---

[1] Auf Seite [illegible] (Nr. 16) dieser Zeitschrift sind die Fig. 25 und Fig. 26 versehentlich in diese Abhandlung aufgenommen. In Zeile 20 der rechten Spalte muß es heißen: Die Figuren 27 und 27 stellen etc. etc.

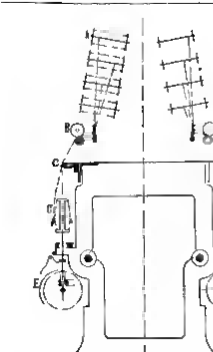


Fig. 30. Ringzwirnmaschine.

um sofort gezwirnt und in Strangform gebracht werden zu können, wurde der Faden auf der Glaswalze weiter behandelt und getrocknet. Da aber die gallertartige Fadenschicht dem Durchdringen der verschiedenen Waschflüssigkeiten nicht unerheblichen Widerstand entgegensetzte, war die Operation eine sehr langwierige und mußte unter Zuhilfenahme von viel Zeit (6—8 Stunden) und den schon erwähnten speziellen Waschmethoden durchgeführt werden. Das Verfahren wurde noch dadurch um so umständlicher, als die Fadenschichten auf den Walzen nur recht dünn genommen werden durften, wenn die Waschflüssigkeiten überhaupt so gründlich durchdringen sollten, daß ein Verkleben der Fäden und somit eine schlechte Abspulbarkeit der getrockneten Fäden vermieden werden konnte. Auch der Glanz der Fäden wurde ungemein beeinträchtigt, je dicker die Fadenschicht genommen wurde, infolge ungenügend gleichmäßiger Spannung der einzelnen Fadenschichten beim Trocknen.

Die **Continuespinnmaschine der Glanzstoff-Fabriken** arbeitet nun wie folgt: Die aus den Düsen austretenden vereinigten Fäden werden über eine die Abzugsgeschwindigkeit regelnde Vorrichtung, z. B. eine Walze oder durch ein zwischen zwei Walzen rotierendes Tuch ohne Ende einer geheizten Trockentrommel oder Trockenplatte zugeführt und unterwegs durch geeignete entsäuernde Flüssigkeiten wie Säuren, Salzlösungen, Wasser u. s. w. behandelt. Die dann über den Trockenapparat gezogenen fertigen festen Fäden werden von einer Aufwickel- oder direkt von einer Zwirnspule entnommen. Nach diesem Verfahren hergestellte Kunstseide soll hochglänzend, fest und sehr gleichmäßig elastisch sein. Nach Angaben der Patentnehmer sollen diese in der Textilindustrie bekannten rotierenden und auf 100° und mehr geheizten Metallzylinder von großem Durchmesser bei Anwendung auf Kunstseidefäden nicht mehr die lästige Erscheinung eintreten lassen, daß einzelne Stellen des Fabrikates sich verschieden intensiv färben, je einem und demselben Farbbad oder an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Glanz zeigen. Es soll bei diesem Verfahren auch keine schädliche Bräunung der Fäden eintreten, was sich dadurch erklären läßt, daß unter dem Einfluß des heißen Zylinders und dank der Anzahl der Fäden sich um jeden Faden eine Dampfhülle bildet, die einerseits die volle Berührung mit dem heißen Metall aufhebt und andererseits momentan und ohne Schaden die Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers bewirkt, so daß schon 1 bis 1,50 Meter Weglänge auf den rotierenden heißen Metallflächen genügen, um sofort einen glänzenden, gleichmäßigen trockenen Faden zu erlangen. Durch dieses Trocknen werden auch die breitgedrückten Stellen und Flimmerpunkte, die in den auf Glaswalzen getrockneten Fäden zu sehen waren, verhütet. Die im Behandeln und Waschen gerissenen Fäden, die durch die Gegenstromflüssigkeit mitgenommen werden können, dürften mehr ein Nachteil des Verfahrens sein. Weiter haben solche Maschinen, die den Faden in kontinuierlichem Betrieb und in gerader Linie durch verschiedene Prozesse führen, eine praktisch nicht verwendbare Länge, was in letzter Zeit von den Glanzstoff-Fabriken dadurch verbessert wurde, daß der aus der Düse austretende Faden in Form einer Schraubenlinie auf einer trommelartigen, rotierenden Fläche gebracht, gleichzeitig behandelt und aufwärts verschoben wird. (s. Kunststoffe Nr. 19 vom 1. Okt. 1911, S. 377.)

Auch **Friedrich** hatte früher schon eine Maschine mit endlosen Bändern versehen, zum Weiterbehandeln der Fäden, geschützt (D. R. P. 172264). — Fabrikant **Bernard Loewe** in Paris verkürzt seine Spinnmaschine dadurch, daß er zwischen der Fadenbildung und der Aufwickelrolle eine Aufspeicherung anordnet, die aus einem offenen, mit einer Bodenöffnung für den Austritt des Fadens versehenen Gefäß besteht, in welches der aus dem Preßröhrchen austretende Faden eintritt und sich darin lose einlegt, bevor er zu der später erfolgenden Aufspulung abgezogen wird.

Es sind auch noch mehrere andere Continue-Spinnvorrichtungen in Anwendung gekommen, über die zum Teil in der Zeitschrift „Kunststoffe" berichtet wurde (s. z. B. Nr. 14, vom 15. Juli 1911, S. 266.) (Forts. f.)

Die Herstellung von Lacken aller Art ausschließlich der Zelluloidlacke.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. M. Schall in Hannover. (Fortsetzung.)

Um bei der Bereitung klarer flüssiger als Lacke dienender Flüssigkeiten, die neben Formaldehyd eiweißartige Körper enthalten, das Gelatinieren zu verhindern, setzt man nach den Angaben der Patentschrift 220493 Kl. 22h (Dr. Wilhelm Stadler in Hamburg) **aromatische Hydroxylverbindungen** oder deren Derivate zu, so werden z. B. 80 Teile einer 35%igen **Proteinlösung** mit 10 Teilen **Formalin** und 10 Teilen β-Naphthol vermischt und 24 Stunden auf 30—40° C erhitzt. Gemäß D. R. P. 222419 Kl. 22h (Dr. W. Stadler in Hamburg) kann man an Stelle der in D. R.-P. 220493 zur Verhütung des Gelatinierens der eiweißartigen Körper vorgeschlagenen **Hydroxylverbindungen aromatische Sulfosäuren** bzw. deren saure Derivate, z. B. **Naphthalinsulfosäure** verwenden.

Dr. Albert Hesse in Wilmersdorf fand in den Al

Digitized by Google

kyl- und Arylester der Phthalsäure oder in den Gemischen dieser Ester wertvolle Lösungsmittel für die bei der Lackfabrikation gebräuchlichen Harze und schlägt in der Patentschrift 227 667 Kl. 22h die Benutzung dieser Ester bei der Lackbereitung vor. z. B. löst man 1 Teil Kolophonium unter Erwärmen in 6,3 Teilen Phthalsäuredimethylester, wobei eine völlig klare Lösung entsteht.

Einen färbenden Lack für Metalle und ähnliche Stoffe will Kuno Bedeck in Karlsruhe nach D. R. P. 232 624 Kl. 22h darstellen, indem er zu den gebräuchlichen Spiritus- oder Terpentin- oder fetten Lacken die Salze organischer, Farbstoff bildender Basen und zugleich deren Oxydationsmittel oder Schwefel oder Schwefelverbindungen, die auch in Alkohol oder Aether, Terpentin oder Anilinöl löslich sind, zusetzt, sodaß mit dem Trocknen des Lackes auch die Oxydation bezw. das Schwefeln des Farbstoff bildenden Körpers vor sich geht. Beispielsweise stellt man eine gesättigte Lösung von 1 Gewichtsteil Natriumchlorat in 34 Teilen Alkohol von 83 $^0/_0$ her. In ebensovielen Teilen Alkohol löst man 1 Teil Anilinöl, vereinigt beide Lösungen und setzt außerdem noch eine Spur Kupferchlorid hinzu. Kurz vor Gebrauch mischt man diese Lösung mit einer zweiten von salzsaurem Anilin in Alkohol, so daß sich die Menge des salzsauren Anilins zum Natriumchlorat der ersten Lösung wie 1 : 3 verhält und setzt noch so viel Leinölfirnis hinzu, wie sich löst.

Einen Lederlack von hoher Haftfähigkeit, Zähigkeit und schönem Glanz erhält man nach österreichischer Patentschrift 2003 (George Siegfried Wolff in Philadelphia, V. St. A.) indem man Chicle, wie überhaupt Harze der Sapotaceen, Kampferarten (z. B. Lorbeerkampfer) und Kautschuk oder Guttapercha gesondert in Terpentin löst; hiervon setzt man auf 115 Teile eines gekochten trocknenden Oeles (Leinöl) ca. 45 Teile der Kampferlösung zu und in diese gut durchgerührte Mischung trägt man 20 Teile der Chiclelösung und schließlich 20 Teile Kautschuklösung ein, mischt tüchtig, ev. unter Zusatz von geeigneten Farbstoffen und preßt durch ein Tuch, worauf der gebrauchsfertige Lack event. mit Benzin verdünnt werden kann. Der Zusatz aller 3 genannten Stoffe zum Leinöl ist unbedingt nur bei der ersten Lackschicht erforderlich, bei der zweiten Lackschicht kann der Zusatz von Chicle und Kautschuk entfallen.

Beim Einwirken von Fettsäuren oder Harzsäuren oder deren Derivaten z. B. Oelen auf Kohlehydrate (z. B. Zucker, Stärke, Zellulose, Oxyhydrocellulose) bei Temperaturen von 250—350° C entstehen nach österreichischer Patentschrift 41712 (Gottfried Diesser in Zürich-Wollishofen) Lacke, die besonders in der Elektrotechnik Verwendung finden können; beispielsweise werden 5 Gewichtsteile Zellulose mit 15 Gewichtsteilen Leinöl, Holzöl, Rizinusöl oder anderen Fettsäuren oder Harzsäuren 2—4 Stunden auf 250—350° C erhitzt. Die Erhitzung findet im geschlossenen Kessel statt, beim Arbeiten im Autoklaven unter Druck wird bei entsprechend niedrigeren Temperaturen gearbeitet (vgl. auch britische Patentschrift 11166 v. J. 1909).

Die Firma Oldenbruch & Sohn in Nürnberg schlägt in der österreichischen Patentschrift 41715 die Verwendung von Molengkougleeh als Holzpoliturmittel vor; ersterer wird danach aus in Spiritus aufgelösten gemahlenen Pflanzenteilen einer in Afrika wachsenden Pflanze gewonnen.

Dr. Abraham Kronstein in Karlsruhe will ohne Zuhilfenahme natürlicher Harze sowie von Oxydationswirkungen direkt als Lacke verwendbare Körper erhalten, indem er Ester von α β ungesättigten Säuren auf eine derartige Temperatur, bei welcher eine Veränderung des Moleküls unter Wasseraustritt nicht vor sich geht (d. i. unterhalb 250° C) solange erhitzt, als eine Gelatinierung noch nicht eintritt. z. B. werden 10 kg Allylzimtsäureester bei 200° C 4—5 Stunden erhitzt (vgl. österreichische Patentschrift 23541).

Hermann Günther in Berlin gewinnt einen Lederlack durch Eindampfen und Eintrocknen eines Gemisches von Schellack oder anderen Harzen, Alkohol, Farbstoff, Wachs und Rizinusöl oder anderen Oelen (D. R.-P. 19267 Kl. 22).

Ein geschmeidig bleibender Lederlack läßt sich nach den Angaben der Patentschrift 120083 Kl. 22h (vgl. auch österreichische Patentschrift 7283 und britische Patentschrift 8993 v. J. 1900) von Georg Leopold Mohr in Darmstadt erhalten, indem ein mit Salpetersäure angefeuchtetes Gemisch von Eisenchlorid, Eisenvitriol, gelbem und rotem Blutlaugensalz scharf getrocknet und mit gekochtem Leinöl vermischt und unter Zusatz von Talg, welcher durch die Einwirkung von feuchter Luft sauer geworden ist, erhitzt wird, worauf man nach Zusatz von Sikkativ, Glanzöl und Leinölfirnis den Lack klären läßt. z. B. werden 1½ Teile Eisenchlorid, 1½ Teile Eisenvitriol, 1½ Teile gelbes und 1½ Teile rotes Blutlaugensalz innig miteinander vermischt, mit etwas Salpetersäure versetzt und scharf getrocknet. Die trockene Mischung wird in 100 Teile Leinöl, das etwa 2 Stunden lang gekocht hat, gegeben, worauf das Ganze unter Zusatz von noch ungefähr ½ Teil Sauerteig so lange gekocht wird, bis sich Fäden ziehen lassen. Der zugesetzte Sauerteig ist mit 1 Teil grüner Erde, 1 Teil Porzellanerde und 1 Teil Infusorienerde vermischt. Dem gar gekochten Gemisch werden dann 10 Teile Sikkativ, 3 Teile Glanzöl und 3 Teile oxydiertes Leinöl zugesetzt.

Nach den Angaben der französischen Patentschrift 350733 (Carl Ludwig) erhält man haltbaren Gummilack, wenn man 56 kg Kopalharz oder Sandarak allmählich in eine kochende Lösung von 9 kg Natriumhydrat (100 : 100) und 140 kg Wasser bis zur völligen Lösung einbringt. Zu dieser Mischung gibt man auf 100 Gewichtsteile Harz 5 Gewichtsteile Leinölsäure oder Holzölsäure, läßt die Lösung erkalten und filtriert.

William Walter in Balham, Surrey und Arthur Webb Stoke Newington, Middlesex wollen gemäß britischer Patentschrift 20902 v. J. 1897 einen Lederlack herstellen, indem sie pulverisierten Asphalt mehrere Stunden mit Terpentinöl behandeln und hieran eine Lösung von Kautschuk in Naphtha setzen, worauf man das Gemisch mehrere Tage unter zeitweisem Umrühren in einem geschlossenen Gefäß sich selbst überläßt.

Fuselöl (Amylalkohol) im Gemisch mit Gasolin, Benzol und seinen Homologen, Terpentinöl oder dgl. dient nach britischer Patentschrift 10428 v. J. 1889 (J. Mackie Lamb und D. Boyd in Manchester) bei der Lackbereitung als Lösungsmittel für folgende Harze: Kolophonium, Dammar, Sandarak, Kopal, Wachholderharz, Mastix, Animegummi; 1 Pfund eines oder mehrerer dieser Harze werden in 6 Pfund des vorgenannten Lösungsgemisches gelöst und event. noch etwas Benzoeharz oder dgl. zugesetzt.

Harzsaure Metalle wie Blei- oder Kupfersalze, sollen gemäß britischer Patentschrift 20707 v. J. 1889 (Robert Mullard London S. E.) als Schutzüberzüge für Eisenplatten etc. zur Lackbereitung verwendet werden. Zu dem Zweck stellt man zunächst durch Kochen eines Harzes mit wäßrigem Natronhydrat oder dgl. eine neutrale harzsaure Alkalisalzlösung her, die man mit einer Metallsalzlösung in geringem Ueberschuß versetzt. Das gebildete unlösliche harzsaure Metallsalz wird dann getrennt, gereinigt und ge-

Digitized by Google

trocknet. Danach werden etwa 5 Gewichtsteile desselben in 15—20 Teilen Terpentin oder Naphtha oder aber 4 Teile hiervon in [illegible] Mineralöle, 1 Teil Dammarharz in 20 Teilen Terpentinöl gelöst, gegebenenfalls wird noch Leinöl zugesetzt.

Dr. E. Pietzcker in Hamburg schlägt in britischer Patentschrift 12123 v. J. 1890 für die Herstellung eines dauerhaften Lackes folgende Darstellungsmethode vor: In eine bestimmte Menge geschmolzenen Harzes wird die gleiche Gewichtsmenge Leinöl hineingegossen und harzsaures Mangan in gleicher Menge zugesetzt, bis die Lösung völlig klar ist. Darauf gibt man zu der Masse die Lösung derselben Gewichtsmenge Schwefelnatrium (Na_2S) oder dgl. und Wasser, worauf die Masse ½ Stunde lang unter Umrühren erhitzt wird. Diese Masse gießt man dann in möglichst hoch erhitztes Leinöl, rührt unter Erhitzen einige Stunden lang gründlich um, bis das Wasser am Boden des Gefäßes sich angesammelt hat und das Öl klar ist.

Nach britischer Patentschrift 18027 v. J. 1890 (Rudolf Genesch in Wien) soll man ein schnelles Trocknen von Lackanstrichen, besonders von Radanstrichen bewirken, wenn man sie einer künstlichen Trocknung (heißen Luft, trockenem Dampf) unterwirft.

Edward H. Strange, Edward Graham, Edmund R. Burell, London, lassen zum Zwecke der Lackfabrikation in einem verschließbaren Kessel einen Ueberschuß von Terpentinöl auf Harze bei 300—350° C einwirken; zum Schluß wird ein Teil des Terpentinöles abdestilliert, um etwa vorhandenes Wasser zu entfernen, darauf wird Leinöl zu der Masse unter gründlichem Mischen zugesetzt.

Zur Bereitung eines Gummilackes wird nach britischer Patentschrift 9930 v. J. 1893 (John Renison in Glasgow) Guttapercha oxydiert und das dabei erhaltene Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol, Terpentin, Naphtha, Schwefelkohlenstoff) gelöst.

Adolf Beck in Wien bereitet einen schnell trocknenden Lack nach den Angaben der britischen Patentschrift 13925 v. J. 1893, indem er Bernstein, Kolophonium und Leinölfirnis zusammenschmilzt, die Mischung kühlt, dieser Terpentinöl und dann gereinigtes Benzol zusetzt.

Durch Zusammenmischen einer Schellacklösung mit dem Saft von Rhus vernicifera erhält man nach britischer Patentschrift 1372 v. J. 1895 (David Markus in London) ein für Leder, Papier, Holz u. dgl. Fabrikate geeignetes Lackanstrichmittel.

J. Leitch Pollock in Paris bereitet einen luftbeständigen Lack (vgl. britische Patentschrift 2568 v. J. 1896), indem er zunächst 100 Gewichtsteile Papier in Schwefelsäure und 200 Gewichtsteile Baumwolle in Azeton gelöst; in das Gemisch dieser beiden Lösungen werden 100 Gewichtsteile Essigäther, 50 Gewichtsteile Schwefeläther, 100 Gewichtsteile Kampher, 50 Teile Harzlack und tropfenweise und unter dauerndem Umrühren der Masse 100 Gewichtsteile Mastix gegeben.

Charles Day in London N. E. löst in kaltem Terpentin drei verschiedene Harze, setzt hierzu geschmolzenes Erdharz (Bitumen) und Beinschwarz und vermischt das Ganze gründlich (vgl. britische Patentschrift 14643 v. J. 1896 und amerikanische Patentschrift 607348).

Nach britischer Patentschrift 19736 v. J. 1897 werden zur Lackbereitung die Oelsäuren des Leinöls und Rizinusöls als Lösungsmittel für Kopalharze verwendet, um elastische Produkte zu bekommen.

Um die Herstellung eines die Reinheit und Fülle des Tones von Geigen und ähnlichen Instrumenten hebenden Lackanstriches handelt es sich bei der britischen Patentschrift 5371 v. J. 1899 (Thomas Other Windsor und Croydon). Der Drüseninhalt von 20 bis 30 Seidenraupen wird mit etwas destilliertem Wasser aufgelöst, und zwar benutzt man Raupen, die gerade im Begriff sind, sich einzuspinnen; die beim Auflösen in Wasser entstehende gummiartige Masse dient als Lackanstrich.

(Schluß folgt.)

Referate.

Horace G. Deming, Einige neue Lösungsmittel für Zellulose und ihre Wirkung (Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1515—25, [1911]).

Für normale Zellulose, wie sie in der Baumwolle als Typus bekannt ist, gibt es eigentlich kein einfaches Lösungsmittel, wie man es für eine andere chemische Substanz kennt. Die Baumwolle ist auch nicht wie andere organische Verbindungen aus ihren Lösungen in der ursprünglich angewandten Form gewinnbar, sie wird durch den Lösprozeß hydrolysiert oder [illegible] oder beides zusammen. Die Lösungsmittel teilen sich nach ihrem Charakter in vier Gruppen. Diese sind 1. Gewisse Metallsalze bei Gegenwart von Säuren, wie z. B. Chlorzink in wäßriger und salzsaurer Lösung. 2. Quellungsmittel [illegible] Natur, welche die Zellulose unter Veresterung lösen. 3. Ammoniakalische Lösungen von Kupferoxyd, Kupferkarbonat oder -chlorid, sowie Auflösungen von Kupferoxyd in Alkylamin. 4. Starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure.

Die neu gefundenen Lösungsmittel reihen sich in die oben erwähnten Gruppen ein; dazu kommen noch einige Angaben über Hydrolyse und Esterifikation der Zellulose. Das zu den Untersuchungen verwendete Material war quantitatives Filterpapier von Schleicher und Schüll Nr. 595, es enthielt 0,095% Asche, 4,16% Feuchtigkeit, und ergab entsprechend der Reduktionszahl 1,05 g Cu pro 100 g Zellulose einen kleinen Gehalt an Oxyzellulose.

1. Die Wirkung von Metallsalzen auf Zellulose bei Gegenwart von Säuren ist noch sehr wenig untersucht. Man weiß nur, daß eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid in Wasser leicht Zellulose aufzulösen vermag; dabei quillt die Zellulose zuerst auf, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, wie es ähnlich beim Merzerisieren geschieht, worauf die so entstandene Hydratzellulose eine außerordentlich leichte Löslichkeit in der Chlorzinklösung besitzt. Daß die nun folgende Löswirkung der Säure zuzuschreiben ist, die durch Hydrolyse des Salzes immer vorhanden ist, scheinen folgende Tatsachen zu beweisen: Zunächst ist die Löslichkeit in salzsaurer Chlorzinklösung viel größer als in rein wässeriger; dann löst sich Hydrozellulose, durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zellulose hergestellt, viel leichter als normale Zellulose. Ferner sind Lösungen von Chlorzink in Lösungsmitteln, die keine freie Säure entstehen lassen, außerstande, Zellulose zu lösen; so läßt eine Lösung von $ZnCl_2$ in Azeton oder Aethylazetat normale Zellulose intakt, ebenso Lösungen in Pyridin oder Chinolin. Dagegen sind gewisse Zellulosen, die mit verdünnten Säuren behandelt waren, in den letzteren löslich. Diese vom Chlorzink bekannte Fähigkeit, Zellulose zu lösen, ließ die Vermutung entstehen, daß auch andere Salze, die ähnlich dem $ZnCl_2$ aus schwacher Base und starker Säure gebildet sind, diese Fähigkeit eigen ist, zum mindesten in stark salzsaurer Lösung. So wurde denn gefunden, daß Antimontrichlorid in konzentrierter wässeriger, besser noch in salzsaurer Lösung, ebenso Quecksilberchlorid, Wismutchlorid und Zinnchlorid in salzsaurer Lösung schon bei Zimmertemperatur Zellulose leicht zu lösen vermögen. Aehnlich löst Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid in [illegible] Lösung Zellulose auf, wobei hier besonders gut das Aufquellen und Schleimigwerden der Faser beobachtet wird. Schwächer als die angeführten Salze wirken die Chloride des Kobalts, Goldes, Cers, Chroms und Urans; sehr wenig wirksam sind salzsaure Lösungen von Kadmiumchlorid, Kupferchlorid, Thalliumchlorid und Vanadinchlorid, ebenso Zirkonchlorid in starker Salzsäure; immerhin kann auch beim Filtrieren der Lösungen über Asbest im Filtrat wieder Zellulose durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt und so nachgewiesen werden. Ganz ohne Lösevermögen für Zellulose sind Mangan-, Kupfer- und Nickelchlorür in konzentrierter Salzsäure, ebenso Silber-, Blei-, Thallium-, Thor-, Aluminium-, Phosphor- und Arsentrichlorid, was wohl durch den Umstand mitbedingt ist, daß diese Salze in konzentrierter Salzsäure nur wenig löslich sind. Als Lösungsmittel viel weniger geeignet sind die Bromide, da der

Digitized by Google

durch Hydrolyse entstehende Bromwasserstoff die Zellulose in kurzer Zeit weitgehend abbaut; immerhin sind einige Beobachtungen erwähnenswert. Zinkbromid löst natürlich rasch Zellulose. Wismuth- und Quecksilberbromid in salzsaurer Lösung ebenfalls und zwar schon bei solchen Konzentrationen, bei denen reiner Bromwasserstoff die Zellulose nur in einen gelatinösen Brei verwandelt, ohne sie aufzulösen. Dasselbe tun die Jodide von Zink und Quecksilber in wässeriger Salzsäure, sowie auch Blei- und Wismuthjodid in jodwasserstoffsaurer Lösung, wobei allerdings zu beachten ist, daß Jodwasserstoff allein schon ein beträchtliches Lösevermögen für Zellulose besitzt. Die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden besitzen in neutraler Lösung dagegen nicht das geringste Lösevermögen für Zellulose. Immerhin läßt sich nach den Erfahrungen an den oben erwähnten Salzen eine Lösefähigkeit für solche Zellulose annehmen, die durch Behandeln mit geeigneten Mitteln wie Säure z. B. in jene lockerere Form übergeführt wurde; in der Tat ist dies der Fall. Eine wässerige Kalziumrhodanidlösung vermag bei ihrem Siedepunkt von 130° Zellulose aufzulösen, die vorher mit einem Ameisensäure-Salzsäuregemisch, wie es nachher beschrieben werden wird, behandelt worden war und zum großen Teil ist auch Glyzerin-Zellulose in Chlorkalzium löslich. Dagegen sind Lösungen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden in Salzsäure unwirksam, wohl infolge ihrer spärlichen Löslichkeit. Dagegen lösen Kalzium-, Barium-, Magnesium-, Kalziumchlorid usw. in Ameisensäure oder Azetaldehyd [illegible] Salzsäure Zellulose auf, ebenso wenn auch schwächer in [illegible] Essigsäurer Lösung.

Wenn diese Zelluloselösungen in Wasser gegossen, so fällt die Zellulose aus, vollständig allerdings erst nach Tagen. Nach gründlichem Auswaschen der Säure mit Wasser, wobei das Waschwasser am besten immer abgeschleudert wird, ist sie im halben Getrockneten gleich wie die der Zellulose, die aus Schweitzers Reagens genommen wird; sie ist dort hornähnlich und farblos. Die Ausbeute aus einer salzsauren Ameisensäurechloridlösung ist ca. 90% des ursprünglichen Materials, wenn die Ausfällung innerhalb einer Stunde nach dem Lösen geschieht. Das lufttrockene Produkt ist leicht in konzentrierter Salzsäure, teils auch in 10%igem Natriumhydroxyd und ganz in Schweitzers Reagens löslich; es enthält 10% Wasser, 0,4% Asche und besitzt die Kupferzahl 20,8, nach Schwalbe bestimmt. Die Hydrolyse der in Lösung gehenden Zellulose ist natürlich mit der Salzlösung verschieden und kann schließlich soweit gehen, daß durch Wasser nichts mehr ausfällbar ist, bis zur Erzeugung beträchtlicher Mengen Glukose. Dabei scheinen dem geringen Drehvermögen nach zu urteilen Dextrine nicht zu entstehen.

II. Die Veresterung der Zellulose mit Ameisensäure unter Anwendung verschiedener Kondensationsmittel wie Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Salzsäure wurde schon längst ausgeführt, aber das entstandene Produkt nicht näher untersucht. Löst man 3,0 g Filterpapier in 100 ccm Ameisensäure, die bei Zimmertemperatur mit Salzsäure gesättigt war, so erhält man nach mehrstündiger Reaktion ein Produkt, das zum Unterschied von den Zelluloseazetaten sich in Ameisensäure langsam, dann in Pyridin gut löst. Verbleibt die Zellulose 24 Stunden in der Säure, so tritt nachher beim Ausfällen mit Wasser Verseifung des Esters ein und es bleibt eine Zellulose, wie die mit Ameisen-Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalzium erhalten wird. Verwendet man nämlich an Stelle von Salzsäure Chlorkalzium bei der obigen Zelluloseformiatdarstellung, so wird in der Tat die Zellulose unverändert, zugleich auch leichter gelöst. Die Löslichkeit des Chlorkalziums in Zellulose vermittelt dabei wohl die schnelle Auflösung. Mit Alkohol oder Wasser kann der gelöste Ester ausgefällt werden; fügt man dagegen zu dem Reaktionsgemisch konzentrierte Salzsäure, so findet keine Abscheidung statt, erst beim Verdünnen mit Wasser fällt zwar nicht ein Ester, sondern eine unveresterte, gegen die Ausgangszellulose allerdings veränderte Zellulose aus. Dieses Gemisch von Salzsäure, Ameisensäure und Chlorkalzium erweist sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Zellulose; es lösen beispielsweise 30 ccm konzentrierte Ameisensäure mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 g Chlorkalzium 1,5 g Zellulose in 5 Minuten, dieselben Säuren dagegen ohne Chlorkalzium gemischt kaum in 24 Stunden. Zur Untersuchung des aus der Zellulose entstandenen Umwandlungsproduktes wurden 2,5 g Zellulose in Form von Filterpapier in einem Gemisch von 25 ccm Salzsäure und ebensoviel Ameisensäure mit 4 g $CaCl_2$ innerhalb einer Stunde gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Die Analyse einer über konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mehrere Wochen lang getrockneten Probe entsprach einer Zusammensetzung der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$, die einer anderen bei 110° getrockneten sehr nahe der Formel $C_6H_{10}O_5$, d. h. die ausgefällte Zellulose besitzt jedenfalls eine solche prozentische Zusammensetzung, daß die Elementaranalyse keinen merklichen Unterschied gegen die Ausgangssubstanz zu konstatieren vermag. Sie ist auch in ihrem sonstigen Verhalten normaler Zellulose nicht unähnlich; sie löst sich in denselben Lösungsmitteln wie diese, in Schweizerreagens selbst wenn frisch gefällt allerdings träge, in konzentrierter Salzsäure sehr leicht, wenn angetrocknet gar nicht mehr. 44% lösen sich in 10%iger Natronlauge und Jod färbt sie erst nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure. Was sie von normaler Zellulose indessen deutlich unterscheidet, ist die große Reduktionskraft und Hydrolysierbarkeit. Eine Zellulose, aus einer Lösung von 100 ccm Ameisensäure, 100 ccm Wasser, 300 ccm Salzsäure und 80 g Chlorkalzium nach 24stündigem Verweilen darin gewonnen, zeigte eine Kupferzahl von 42,00, eine Höhe, die natürlich durch die lange Berührung der Zellulose mit der Säure bedingt ist, was ohne Zweifel die Größe dieser Zahl bestimmt. Zum Vergleich wurde unverändertes Filterpapier vier Stunden mit normaler Salzsäure gekocht, wobei eine Hydrolyse von nur 8% gegenüber einer solchen von 51% bei der vorhin erwähnten festgestellt werden konnte. Die starke Säure vor allem hydrolysiert das Zellulosemolekül, so daß schließlich nach 24stündigem Stehen in ganz konzentrierter Säure beim Verdünnen mit Wasser überhaupt nichts mehr ausfällt, wie denn selbst nach nur einstündiger Einwirkungszeit der Säure nur 80% des aufgewendeten Materials durch Ausfällung wieder zu erhalten sind. Daß unter den Produkten der Hydrolyse sich keine Dextrine befinden, kann wohl aus der geringen optischen Aktivität des von Kalzium befreiten Filtrates der ausgefällten Zellulose geschlossen werden. Lange Hydrolyse führt schließlich zu Glukosebildung; läßt man z. B. die Lösung einige Tage in der Sonne stehen, so fällt natürlich nachher mit Wasser nichts mehr aus. Entfernt man nun das Kalzium mit Schwefelsäure und beseitigt nach dem Neutralisieren mit Soda die Salze durch Behandeln der eingedampften Substanz mit Alkohol, so kann man nach dem Vertreiben des letzteren den Zucker vergären und das entstandene Kohlendioxyd messen. Bei den verschiedenen Hydrolysierprozessen entsteht dabei etwas Lävulin- und Ameisensäure. Die Vergärung der Glukose geht auch bei Gegenwart der Säure, aber langsamer vor sich. Schließlich ist noch die entstandene Glukose in bekannter Weise als Osazon zu isolieren und nachzuweisen. Noch weiter geht der Abbau der Zellulose, wenn man sie in diesem Säuregemisch in einer Druckflasche einige Stunden auf 100° erhitzt. Es entsteht einerseits eine schwarze unlösliche Masse, die partiell in 1%igem Ammoniak löslich ist, andernteils eine Lösung verschiedenartiger organischer Säuren.

III. Was endlich die Lösefähigkeit der Zellulose in Mineralsäuren betrifft, so sei neben der ausgezeichneten Wirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure noch daran erinnert, daß die letztere ihre Lösefähigkeit auch beim Verdünnen mit Eisessig beibehält. Von einigen anderen Säuren verwandelt Chlorsulfonsäure in Chloroform Zellulose bald in eine dunkle Flüssigkeit, Arsensäure löst in der Kälte, besonders aber in der Hitze Zellulose, Selensäure löst und dann auch noch gering beim Erwärmen.

Diese eben beschriebenen Lösungserscheinungen der Zellulose stehen mit einigen früher gemachten Beobachtungen in Zusammenhang. Wie bekannt, vermag Zellulose aus wässerigen Lösungen von Aluminium-, Eisenazetat und ähnlichen diese Metalle in Form basischer Salze oder Hydroxyde zu adsorbieren. Dabei wird durch die eintretende Hydrolyse ein Teil der Säure frei, die dann auf die Zellulose bekanntermaßen weiter wirkt. Auch Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze werden aus verdünnter Lösung von Zellulose aufgenommen, aus konzentrierterer Lösung allerdings unter Aufquellen der Faser, wobei die Zellulose in eine Art amorphen Zustand übergeführt wird. Dieses Aufquellen der Zellulose ist bereits eingehend untersucht worden und ist wohl nichts anderes als die erste Wirkung der Attraktionskräfte zwischen Flüssigkeit und Zellulose, die schließlich zur Bildung totaler Lösung führen. Ob diese Kräfte physikalischer oder chemischer Natur sind, ist noch nicht entschieden. Cross und Bevan nehmen in dem Löseprozeß der Zellulose einen Vorgang an, der dem der Doppelsalzbildung analog ist, doch ist es bis jetzt nicht gelungen, eine solche Doppelverbindung zu isolieren. An die Bildung eines Alkoholats zu glauben ist auch nicht gut möglich, da die starken Säuren der verwendeten Lösungen dieses leicht zersetzen müßten. So bleibt schließlich denn die Erklärungsmöglichkeit am wahrscheinlichsten, daß die Lösung der Zellulose ein Vorgang der Adsorption mit parallel laufender Hydratation ist. Zusammengefaßt stellen sich die Verhältnisse so dar, daß die Zellulose in einer wässerigen Salzlösung allerdings verschieden nach Struktur, nach Hydration, nach Konzentration und Temperatur das Salz an sich zieht, damit eine Verteilung des Salzes zwischen zwei Lösungsmitteln, die Flüssigkeit und Zellulose, stattfindet. In konzentrierten Lösungen verteilt sich das Wasser zwischen Zellulose und Gelöstem und bewirkt Hydration oder Lösung der letzteren, allerdings bloß bei Säuregegenwart. Die nähere Verfolgung der Lösungsvorgänge, die Veränderung, welche die Zellulose dabei erfährt, der Unterschied der wieder ausgefällten Zellulose von der Ausgangssubstanz, die Fähigkeit sich auszufärben, sich zu hydrolysieren und die Produkte weitgehender Hydrolyse sind Gegenstand fernerer Untersuchungen.

[illegible]

G. Herzog, Neuerungen in der Kunstseiden-Industrie. (Techn. Rundschau.)

Bei den Spinnverfahren, die Azeton als Lösungsmittel für die Nitrozellulose verwenden, ist es bekanntlich notwendig, daß die Fäden nach dem Austritt aus den Spinndüsen einer bestimmten Wärme (etwa 40° C) ausgesetzt werden; man hat dies bisher in der Weise getan, daß die Fäden über eine geheizte Trommel geführt wurden oder beim Passieren einer nicht geheizten Trommel der Einwirkung strahlender Wärme ausgesetzt wurden; es ist aber klar, daß die noch weichen Fäden infolge der Berührung mit der Trommel Formveränderungen erleiden müssen, welche natürlich die Gleichmäßigkeit des Materials ungünstig beeinflussen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat die Société [illegible] & [illegible] in Paris das Azetonverfahren dahin abgeändert, daß der Faden freihängend an der Wärmequelle vorübergeführt wird.

gitized by Google

Von anderen Spinnvorrichtungen für künstliche Seide sind solche bekannt, bei denen die drehbar angeordneten, eine entsprechende Anzahl Öffnungen besitzenden Spinndüsen beim Spinnen in rasche Umdrehung versetzt werden, um auf diese Weise die ausgepreßten Fäden unmittelbar miteinander zu winden und beim Abreißen eines Fäserchens dieses selbsttätig wieder an die anderen anzulegen. Ferner sind Einrichtungen gedacht, bei denen drehbare Spinntöpfe verwendet werden, in denen der Faden nach dem Austreten aus der Spinndüse und nach Passieren der Gerinnungsbäder aufgefangen wird. Die Société anonyme des Celluloses Lyon vereinigt beide Verfahren (Drehtopf und drehbare Spinndüse), wodurch Schonung des Fadens und Erhöhung der Produktion erzielt werden soll. — Nach anderer Richtung sucht Rudolf Lindmayer in Brünn eine besondere Schonung des Fadens und große Fadengeschwindigkeit; nach seiner Erfindung werden die Fäden nach dem Austritt aus der Spinndüse bei ihrer abwärts gerichteten Weiterbewegung durch Fließen der Fällflüssigkeit in der gleichen Richtung geleitet, wodurch die Reibung der Fäden in der Bildungsflüssigkeit wesentlich vermindert wird. — Weiter ausgebaut wurde letztere Idee von der Akt.-Ges. J. P. Bemberg in Barmen-Rittershausen. Da nämlich in der Praxis der zur Erzielung möglichst großer Fadengeschwindigkeit erforderliche heftige Flüssigkeitsstrom zu leicht häufige Fadenbrüche verursacht, ist von der genannten Firma eine Einrichtung in der Weise getroffen worden, daß der aus der Spinndüse austretende Faden, welcher noch nicht genügende Festigkeit besitzt, zunächst von einer nur langsam fließenden Flüssigkeitsschicht umgeben ist und daß der Faden erst dann in einen schneller fließenden Flüssigkeitsstrom gelangt, wenn er durch die weitere Erstarrung genügend fest wurde.

Neuerdings hat sich auch das sogen. Zentrifugenspinnverfahren eingeführt neben dem eingangs erwähnten Drehspinnverfahren (bei welchem die in Umdrehung versetzte Spinndüse dem Faden Drehung gibt) und dem Spulenspinnverfahren (auf das sich die letzterwähnten Verbesserungen beziehen); während bei dem Spulenspinnverfahren der aus dem Fällbad tretende, aus einzelnen, noch parallel liegenden Fäserchen bestehende Faden auf eine rotierende Spule aufgewunden und durch einen besonderen nachfolgenden Arbeitsvorgang gedreht werden muß, wird bei dem Zentrifugenspinnverfahren der frisch gesponnene Faden lotrecht abwärts in einen schnell rotierenden zentrifugenartigen Spinntopf geführt, an dessen Innenwandung sich der Faden unter Annahme einer entsprechenden Drehung anlegt; es entsteht so unmittelbar beim Spinnvorgang eine Flachspule gezwirnter Rohseide. Trotz des Vorteils, der in dem gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen liegt, hat sich dieses Verfahren aus verschiedenen Gründen dem Spulenspinnverfahren unterlegen gezeigt.

Eine praktisch wertvolle Vereinfachung des Spulenspinnverfahrens ist von den Donnersmarckschen Kunstseide- und Acetatwerken in Sydowsaue für deren Viskose-Seide ausgearbeitet worden. Bisher wurden nämlich die aufgewundenen Fäden zunächst auf der Spule von den vom Spinnen her noch anhaftenden Säuren oder Salzen ausgewaschen, darauf abgepreßt und nach dem Trocknen gezwirnt; der gezwirnte Faden wurde alsdann durch Haspelmaschinen in Strangform gebracht; weitere chemische Behandlung ist oft noch erforderlich. Jede einzelne Arbeit schädigt den Faden und bringt Materialverlust. Alle diese Nachteile sollen durch eine neue, einfache Anordnung vermieden werden; es wurde nämlich gefunden, daß sich ein großer technischer Vorteil ergibt, wenn man die gesponnenen, ungezwirnten Viskose-Seide ohne Zwirnung in Ringform sowie richtige Stranglänge bringt und dann erst die Reinigungs- und Vollendungsarbeiten (Waschen, Bleichen, Säuern, Trocknen usw.) mit dem auf dem Haspel befindlichen Material vornimmt.

-s.

Esch W.: Sind die Bromderivatmethoden zur Kautschukbestimmung in vulkanisierten Kautschukwaren tauglich? (Gummi-Markt, Jahrg. V, 1911, Septemberheft, S. 121 ff.)

Die verschiedenen Methoden der Kautschukbromierung zu direkten Kautschukbestimmungen, welchen ein Anhang vorausgeht, ob, in folgenden Punkten stimmen sie aber alle überein: a) 136 Teile Kautschukkohlenwasserstoff addieren 319,7 Teile Brom oder 64 Teile Schwefel. b) Haben 136 Teile Kautschukkohlenwasserstoff bereits 32 Teile Schwefel addiert infolge von Vulkanisation, so können nur noch 159,85 Teile Brom addiert werden. c) Der gesamte vom Kautschukkohlenwasserstoff bei der Vulkanisation chemisch gebundene, also addierte Schwefel bleibt bei den verschiedenen Bromierungen mit Bromlösungen oder mit Bromwasser jedesmal ganz unangegriffen. d) Zieht man vom Gesamtgewicht den Betrag des gebundenen Broms bei den Bromderivaten vulkanisierten Kautschuks ab, so bekommt man den Wert des vorhandenen Kautschukkohlenwasserstoffs. e) Aus 64 Teilen gebundenen Schwefels oder aus 319,7 Teilen gebundenen Broms kann man gleicherweise auf 136 Teile Kautschukkohlenwasserstoff schließen. An einem reichen Analysenmaterial zeigt Esch, daß sich alle diese theoretischen Annahmen als grundfalsch erwiesen haben und daß die Bromderivatmethode für die Analyse von vulkanisiertem Kautschuk unbrauchbar ist. Esch ist der Ansicht, daß der gebundene Schwefel durch sehr starke Oxydationsmittel wie Bromlösung und Bromwasser angegriffen werden kann.

R. Ditmar.

Staudinger H. und Klever H. W.: Ueber die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 44. Jahrg. Nr. 11 S. 2212—2215.)

Für die Kautschuksynthese ist die Synthese von Isopren von größtem Werte. Zur Wahrung der Priorität veröffentlichen die Autoren einige Versuche, da Harries in Liebigs Annalen eine Arbeit „über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte“ angekündigt hat.

Cyclohexen-Derivate entpolymerisieren sich mehr oder weniger leicht in 2 ungesättigte Körper. Der Prozeß der Entpolymerisation ist dabei reversibel:

$$\begin{matrix} R_2C-CR_2 \\ | \quad\quad | \\ R_2C-CR_2 \end{matrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ \\ \longleftarrow \end{matrix} \begin{matrix} R_2C=CR_2 \\ + \\ R_2C=CR_2 \end{matrix}$$

Verfasser untersuchten nun mehrgliederige Ringsysteme und zwar speziell Terpene. Bei der Zersetzung des Terpentinöls bei hoher Temperatur erhielt Tilden geringe Mengen Isopren und höher siedende Kohlenwasserstoffe; die Autoren fanden, daß Dipenten und Limonen günstigere Ausbeuten an Isopren geben. Die Ausbeuten lassen sich dadurch steigern, daß man die Dämpfe dieser beiden Kohlenwasserstoffe in verdünntem Zustande auf hohe Temperatur erhitzt. Das Erhitzen gelingt am besten durch eine glühende Platinspirale. So zersetzt sich bei einem Druck von 20—30 mm Dipenten hauptsächlich in Isopren; die Ausbeute steigt bei vermindertem Druck noch mehr. Die Zersetzung des Dipentens läßt sich als Zerfall eines Sechsringes in 2 Körper mit konjugierter Doppelbindung auffassen. Die Dipentenringbildung aus zwei Molekülen Isopren ginge dann in folgender Weise vor sich:

Im Allgemeinen ließen sich dann Sechsringe folgender Konstitution in nachstehender Weise zerlegen:

Wendet man diese Erfahrung auf die Bildung und Spaltung von Achtringen an, dann läßt sich die Bildung von Isopren aus Kautschuk folgendermaßen formulieren:

R. Ditmar.

Harries C. und Gottlob K.: Ueber die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte. (Liebigs Annalen d. Chemie, 1911, Bd. 383, Heft 2 u. 3, S. 228—229.)

Tildens Methode, Terpendampf durch glühende Eisenröhren bei der Isoprendarstellung zu leiten, ist nicht vorteilhaft; eine wesentliche Verbesserung besteht darin, daß man die Terpentinöldämpfe über glühende Metallspiralen leitet. Harries und Gottlob konstruierten einen Apparat, welchen sie „Isoprenlampe“ nennen. Dieser Apparat arbeitet kontinuierlich und läßt zu gleicher Zeit eine Rektifikation des Isoprens von den nicht veränderten Terpendämpfen zu. Die Metalldrähte sind ähnlich gewickelt wie bei der Tantallampe. Der Platindraht ist 130 cm lang, hat einen Widerstand von 9 Ω bei mittlerer Rotglut und bedarf, um diese zu erzielen, etwa 4 Ampère bei 220 Volt. Das Rohisopren wird in einer Kolonne rektifiziert, die Fraktion 36° wird gesondert aufgefangen. Für die Ausbeute ist der Gehalt des Terpens an Dipenten maßgebend. Die beste Ausbeute erhält man aus natürlichem Carven. R. Ditmar.

C. Harries: Ueber Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten. (Ann. d. Chem. 1911, Bd. 383, S. 157—227.)

A. Ueber Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe. 1. Ueber Isopren oder β-Methylbutadien.

Zunächst gibt Harries einen geschichtlichen Ueberblick über das Isopren

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

Der Entdecker des Isoprens ist Williams; aus Kautschuk wurde Isopren von Bouchardat polymerisiert. Tilden gibt die Konstitutionsformel, weiter machten sich bei der Erforschung des Isoprens verdient Dindelinsky, Ipatiew, Wittorf, Mokiewsky. 1897 erschien die Euler'sche Synthese, 1906 die Synthese von Blaise und Courtot, auch Harries synthetisierte schon 1906 Isopren. Nach einer eingehenden Kritik der einzelnen Verfahren wendet sich der Autor dem technischen Verfahren zur Darstellung von Isopren zu. Dr. Fritz Hofmann benützt den Steinkohlenteer als Ausgangsmaterial (D. Patentanmeld. 28.290 IV. 39), er reduziert p-Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$ nach

Google

[illegible] und oxydiert das Reaktionsprodukt zur β-Methyladipinsäure

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-COOH\\ |\\ CH(CH_3)-CH_2-COOH\end{array}$$

das Diamid derselben geht mit unterchloriger Säure in das β-Methyltetramethylendiamin und letzteres bei der erschöpfenden Methylierung in sehr reines Isopren über. Die Ueberführung des Terpentinöls in Isopren nach **Tilden** ist mangelhaft. Durch eine Modifikation des Verfahrens nach **Heusler** mit einer glühenden Platinspirale erhält man gute Ausbeuten. Die technische Gewinnung der Isopentanfraktion aus Petroleum scheint von anderer Seite aufgenommen worden zu sein.

II. **Ueber das β-Methyltetramethylenglykol und seine Ueberführung in Isopren von Karl Neunheimer.** In seiner Inauguraldissertation stellte **Neunheimer** das Methyltetramethylenglykol

$$\begin{array}{l}CH_3-CH-CH_2-OH\\ \qquad\;\; |\\ \qquad\;\; CH_2-CH_2-OH\end{array}$$

das Diacetat, das β-Methyltetramethylenoxyd

$$\begin{array}{l}CH_3-CH-CH_2\\ \qquad\;\; |\qquad\quad\; \rangle O\\ \qquad\;\; CH_2-CH_2\end{array}$$

das sym. Diphenyldiurethan des β-Methyltetramethylenglykols, das Tetraphenyldiurethan des β-Methyltetramethylenglykols und das β-Methyltetramethylenbromid

$$\begin{array}{l}CH_3-CH-CH_2Br\\ \qquad\;\; |\\ \qquad\;\; CH_2-CH_2-Br\end{array}$$

dar. Diese Produkte stellen mehr oder weniger das Ausgangsmaterial für die Synthese des Isoprens nach **Neunheimer** dar. Für die Darstellung des Isoprens sind zwei Methoden angeführt.

Methode a). 40 g Bromid und 150 g Chinolin werden zusammen erhitzt, wobei etwa 2 ccm einer leicht beweglichen Flüssigkeit überdestillieren. Da das Destillat noch halogenhaltig ist, so wird nochmals über wenig Chinolin destilliert, hierauf zur Entfernung der basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und endlich über Chlorcalcium fraktioniert. Das Isopren geht zwischen 30° und 37° über und zeigt den typischen Geruch.

Methode b). 16 g Methyltetramethylendibromid werden mit 28 g einer 33-prozentigen absolut alkoholischen Lösung von Trimethylamin 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach dem vorsichtigen Eindampfen im Vakuum hinterbleibt das bis-quaternäre Bromid als gelbliche, schwere, äußerst zähflüssige Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. Da es auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen war, so wurde auf seine weitere Reinigung sowie auf eine Analyse verzichtet. Die ganze Masse wird nun in Wasser gelöst und mit der doppelten berechneten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Die momentan eintretende Umsetzung kann durch häufiges kräftiges Umschütteln vervollständigt werden. Hierauf wird vom gebildeten Bromsilber und überschüssigen Silberoxyd abfiltriert, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, wobei die bis-quaternäre Base als dickflüssiger Sirup zurückbleibt. Das Eindampfen wird unterbrochen, sobald sich die ersten Anzeichen einer Zersetzung bemerkbar machen, und jetzt nach Anbringung geeigneter Vorlagen unter Atmosphärendruck weiter erhitzt. Die Masse destilliert unter starkem Schäumen bei etwa 160° bis auf einen ganz geringen Rest über. Die Dämpfe werden zunächst durch einen kurzen, über das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens gezogenen Kühler größtenteils kondensiert und gelangen von hier aus in einen zweiten, nicht gekühlten Fraktionierkolben, der das Wasser und darin gelöst die Hauptmenge des Trimethylamins aufnimmt, während das flüchtige, in Wasser unlösliche Isopren erst in der nächsten, mit Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet wird. Nach Beendigung der Destillation erwärmt man die erste Vorlage durch ein untergestelltes Wasserbad noch kurze Zeit auf 60°, um etwa schon hier zurückgehaltenes Isopren in die zweite Vorlage überzutreiben, und schüttelt hierauf deren Inhalt zur Entfernung des Trimethylamins mit stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure durch. Das Isopren wird hierauf wiederholt sorgfältig aus dem Wasserbad über Natrium rektifiziert, wobei der Hauptteil bei 36—37° übergeht, der Rückstand siedet bei 40°. Die Ausbeute beträgt über 50 Prozent.

III. **Ueber die Ueberführung der Isopentandihalogenide in Isopren.** Eine zufällige Beobachtung ergab, daß hoch erhitzter Natronkalk unter Umständen aus Isopentandihalogeniden sich Isopren zu bilden vermag. Die günstigste Temperatur hierfür liegt bei 600°. Harries bewerkstelligt die Ueberführung in einem eigens dafür konstruierten Apparate. — Leitet man Trimethyläthylenbromid über Natronkalk, der nicht mit Kohlendioxyd abgesättigt wurde, so erhält man ein nicht so reines Isopren. Dies ist aber nicht allgemein der Fall. Nach **Frank** geht die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit nicht neutralisiertem Natronkalk unter Umständen sogar besser als mit neutralisiertem.

IV. **Ueber Erythren oder Butadiën.** Erythren wird hergestellt aus dem Erythrit durch Erhitzen mit Ameisensäure. Interessant ist auch die Willstätter'sche Methode der erschöpfenden Methylierung von Aminocyclobutan. Ein ausgezeichneter Weg ist der von den Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken gefundene und zum Patente angemeldete. Weiter kommt das Harries'sche pyrogene Verfahren in Betracht. Das Ausgangsmaterial ist der sekundäre Butylalkohol, welcher leicht auf zweierlei Weise erhalten werden kann. Erstens durch Reduktion von Methyläthylketon oder zweitens durch Einwirkung von Azetaldehyd auf Magnesiumbromäthyl nach Grignard.

V. **Ueber β, γ-Dimethylbutadiën**

$$\begin{array}{c}CH_2=C-C=CH_2\\ \;\;/\qquad\;\;\backslash\\ CH_3\qquad\; CH_3\end{array}$$

Das Dimethylbutadiën ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. Es wurde von Couturier durch Erhitzen von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure und von Kondakow aus dem Dichlorid des Pinakons durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr auf 160° erhalten.

B. Ueber einige künstliche Kautschukarten.

Geschichtliches. Hier bespricht **Heusler** die alten bekannten Untersuchungen und kommt dann auf die Arbeiten von **Lebedew** Ende Sommer 1910 zu sprechen. Bei dem Autopolymerisationsverfahren der **Elberfelder Farbwerke** hat sich gezeigt, daß neben dem eigentlichen Kautschuk noch eine kleine Menge eines anderen Kautschuks entsteht. Diese Beobachtung muß auf das Vorhandensein eines Isomeren zurückzuführen sein, der die Doppelbindungen in einer anderen Stellung als der normalen besitzt:

norm.
ev. Beimeng.
od.

Beim Dimethylbutadiën ist die Bildung von Isomeren deutlicher nachzuweisen. Für den isomeren Kautschuk könnte man verschiedene Formeln aufstellen:

vom Kautschuk gibt Acetonylaceton.

vom Nebenprodukt kann einen Ketoaldehyd geben.

Behandelt man Butadiëne mit Natriumdraht im geschlossenen Gefäße, dann polymerisieren diese Kohlenwasserstoffe. Das Butadiën geht schon bei Zimmertemperatur nach mehreren Stunden in kautschukartige Stoffe über. Die nach dem Natriumverfahren sich bildenden Kautschukarten sind merkwürdigerweise nicht identisch mit den anderen. Sie geben beim Ozonisieren ganz andere Spaltungsprodukte. **Heusler** unterscheidet daher 1. die durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäure entstehenden und 2. die durch die katalytische Wirkung der Alkalimetalle sich bildenden Produkte. Er nennt die einen „**normale**“, die anderen „**Natrium**“-**Kautschuke**.

Nun folgt der **experimentelle Teil**.

I. **Reihe.** **Die normalen Verbindungen.** **Heusler** stellte dar den normalen Isoprenkautschuk $(C_{10}H_{16})_x$. Derivate des Isoprenkautschuks, den normalen Butadiënkautschuk $(C_8H_{12})_x$ und den normalen Dimethylbutadiënkautschuk $(C_{12}H_{20})_x$.

II. **Reihe.** **Die abnormalen Verbindungen.** An diesen wurden hergestellt: Natriumbutadiënkautschuk, Natriumisoprenkautschuk, Natriumdimethylbutadiënkautschuk.

Im Schlußkapitel sagt **Heusler** einiges über die **Konstitution des natürlichen Kautschuks**. Er hält noch immer an der Auffassung fest, daß die Kautschuke **Cyclooctadienderivate** sind. Man könnte natürlich auch folgende Formeln verwenden, die ausdrücken sollen, daß im Kautschukmolekül ein Kohlenstoffring enthalten ist, dessen Ringzahl aber noch nicht bekannt ist:

Butadiënkautschuk

Isoprenkautschuk

Digitized by Google

Die punktierten Linien bedeuten eine beliebige Anzahl dazwischengeschobener Gruppen

$$— CH — CH_2 — CH_2 — CH =$$
$$= C(CH_3) — CH_2 — CH_2 — CH =$$
$$= C(CH_3) — CH_2 — CH_2 — C(CH_3) =$$

Die von Pickles vorgebrachten Gründe gegen die Achtringformel weist Harries vorläufig noch zurück. K. Dittmar

---

Patent-Bericht.

Kunstleder, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

Schweizerisches Patent Nr. 51662. Rosenthal-Fabrik A. Siebel, Düsseldorf-Rath (Deutschland). Verfahren zur Herstellung wasserdichter Baustoffe. Mehrere Lagen dünner Gewebe, Pappen, Bleche u. dgl. werden auf einem Tisch, dessen Platte erwärmt wird, zusammengeklebt. K.

Schwedisches Patent Nr. 581/1911. Carl Iwan Gaehr in Oderlande (Schweden). Verfahren zur Herstellung einer Ledernachahmung. Gewebtes oder gestricktes Material wird an seiner Oberfläche mit einem gefärbten Leimennetz, das die Körnung des Leders nachahmen soll, versehen. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 23210[illegible] vom 7. 3. 1910. Edward Holland Stanage in Stapleton, Graf. b. London und Edmund Kinsilben Barrell in Korelle, Wharf London. Verfahren zur Herstellung von Firnis durch Erhitzen von Kopal unter Druck mit Destillaten oder Ölen. Hierbei stellt man durch Erhitzen mit einer erheblich geringeren als der üblichen Menge Lösemittel unter einem Druck von nicht über 17 Atm. und gleichzeitigem fortschreitendem Abtreiben des Lösemittels eine möglichst konzentrierte Kopallösung her und führt diese bei geeigneter niedriger Temperatur in bekannter Weise durch Terpentinöl in Terpentinfirnis über. K.

D. R. Patent Nr. 232624 vom 23. 3. 1909. Kurt Bahned in Karlsruhe. Trocknender Lack für Metalle und ähnliche Stoffe. Zu den gebräuchlichen Spiritus-, Terpentin- oder fetten Lacken werden die Salze organischer Farbstoff bildender Basen und zugleich deren Oxydationsmittel oder Schwefel oder Schwefelverbindungen, die auch in Alkohol, Aether, Terpentin oder Anilinöl löslich sind, zugesetzt, sodaß zugleich mit dem Trocknen des Lackes auch die Oxydation bezw. das Schwefeln der Farbstoff bildenden Körper vor sich geht. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 45[illegible]43. Gottlieb Dinser in Zürich-Wollishofen. Verfahren zur Herstellung von zu Leder-, Imprägnations- und Isolierzwecken dienlichen Körpern. Fett- oder Harzsäuren, deren Verbindungen (z. B. Öle) oder solche Stoffe, die Fett- oder Harzsäuren oder deren Verbindungen enthalten, läßt man auf Albumine oder Albuminoide (mit Ausnahme von Kasein) bei Temperaturen einwirken, bei denen eine Spaltung der Moleküle der einwirkenden eiweißhaltigen Stoffe eintritt. K.

Britisches Patent Nr. 13125/1910. Eugen Ljubowski in Tschebokeary in Rußland. Verfahren zur Gewinnung von Harzöl aus Holz. Zunächst wird das in Scheiben von 1 cm Dicke (der Faser nach) übergeführte Holz (der Koniferen) mit Alkali und Wasser solange destilliert, bis das Terpentinöl überdestilliert ist und alsdann die zurückbleibende Harzseife der trockenen Destillation unterworfen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 983783. Charles S. Taylor in Los Angeles. Politurmasse. Diese Masse besteht aus Schellack, Alkohol, Aether, rohem Leinöl, Tannenbalsam und venetianischem Terpentin. K.

Amerikanisches Patent Nr. 986542. Alfred Goethe in Gorler. Herstellung von Linoxyn oder ähnlichen Produkten, die in erster Linie zur Linoleumfabrikation bestimmt sind. Man mischt ein trocknendes Öl mit Linoxyn, das bei einem zu einer kolloidalen Lösung führenden Prozeß gewonnen wurde. K.

Amerikanisches Patent Nr. 989226. William N. Blackmore in New York, Del. Das neue Produkt besteht aus einem Gemisch eines zum Teil oxydierten fetten Öles und einer chlorierten Fettsubstanz. K.

Amerikanisches Patent Nr. 989228. William N. Blackmore in New York. Das sich für Malzwecke gut eignende Präparat besteht aus einem Gemisch eines (ev. oxydierten) chlorierten Öles mit Holzöl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 989227. William N. Blackmore in New York, Del. Das für Malzwecke geeignete Produkt besteht aus einem Gemisch eines Öles oder Fettes mit einem chlorierten Kohlenwasserstoff (Chlornaphthalin) und eventuell einem Chlorfett. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b)

D. R. Patent 238160 vom 21. 1. 1909. Zusatz zum D. R. Patent 235602 vom 10. 10. 1908. B. Loewe in Paris. Verfahren zum Spinnen von künstlichen Fäden oder zum Umändern von natürlichen Kunst- und Textilfasern überhaupt, bei welchem der Faden in die Luft austritt. Das Hauptpatent (s. Kunststoffe 1. Jahrg. Nr. 14, Seite 27[illegible]) enthält eine Vorrichtung, bei welcher der Faden in die Luft austritt und welche dadurch gekennzeichnet ist, daß zwischen Fadenbildungs- und Aufwickelungsstelle eine Aufspeicherungsstelle angeordnet ist, die zweckmäßig aus einem offenen Gefäß besteht, dessen Boden mit einer Öffnung für den Eintritt des Fadens versehen ist, in welcher der aus dem Preßzylinder austretende Faden eintritt und sich selbsttätig aufwindet. Im Hauptpatent ist angegeben, daß die Arbeitsweise in dieser Vorrichtung unterbrochen erfolgt, indem, sobald eine gewisse Fadenmenge in dem Aufspeicherungsgefäß aufgenommen worden ist, der Hahn des Preßrohres geschlossen wird. Es hat sich nun gezeigt, daß das Verfahren auch ununterbrochen vor sich gehen kann, ohne die Güte der hergestellten Fäden zu beeinträchtigen. Das Verfahren geht dann in folgender Weise vor sich. Man läßt den Faden in das Aufspeicherungsgefäß einlaufen, bis eine gewisse Menge von Fadenspiralen sich in ihm angesammelt hat. Dann zieht man das untere Ende des Fadens durch die Öffnung, ohne dabei den Hahn des Preßbehälters zu schließen. Die austretenden Fadenspiralen werden dann ständig durch neu nachfolgende ersetzt. Der Faden wird dann durch den Fadenführer hindurchgezogen und an der Spule befestigt, worauf die weitere Behandlung wie in der Patentschrift 235602 beschrieben vor sich geht. Das Verfahren verläuft vollständig ununterbrochen und gestattet, beliebige Fadenmengen herzustellen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha)
(Patentklasse 39a und b.)

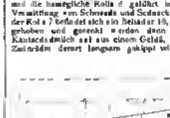
D. R. Patent Nr. 237789 vom 5. 2. 1910. Fa. W. Pahl in Dortmund. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Es wird als Koagulationsmittel Kohlensäure verwendet, indem man sie als Gas in den Milchsaft einleitet. Die Koagulierung erfolgt dabei augenblicklich und wird Gummi erhalten, der einen außerordentlich starken Nerv besitzt und sich andauernd schimmelfrei erhält. K.

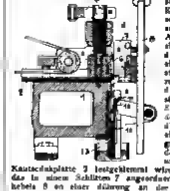
Oesterreichisches Patent Nr. 48063. Société Anonyme pour le Commerce et l'Industrie du Caoutchouc in Anderlecht, Brüssel. Verfahren und Maschine zur Herstellung von Gummiröhren. Die aus unvulkanisiertem Gummi bestehenden Werkstücke werden auf das Ende steifer Hohlkörper, z. B. Glasröhrchen, aufgeschoben und auf diesen in Vulkanisierbäder getaucht. Hierauf werden die Hohldorne mit den Werkstücken vor die Düsen einer Blasvorrichtung gebracht, welche die Gummikörper mittels Preßluft, der Talkum beigemengt ist, aufbläht. Die Körper werden hierbei auf den Dornen festgeklemmt. Die bei diesem Verfahren benutzte Maschine besitzt Fördervorrichtungen, welche eine Kette mit den Hohldornen zunächst zu den Vulkanisierbädern führt, die auf und nieder bewegt werden, und sodann unter die Blasvorrichtung, deren Luftpumpen die Werkstücke, nachdem sie festgeklemmt wurden, aufbläst. H.

Französisches Zusatzpatent Nr. 422118/13712. Henri Dugny und Victor Hervé in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von zellenhaltigem Kautschuk. In einer Form 1 werden unvulkanisierte Kautschukplatten 2 lose übereinander gelegt; zwischen je zwei solcher Platten befinden sich perforierte Kautschukplatten 3. Die Form wird hierauf in einen Kessel 4 gebracht, der gasdicht verschlossen wird. Nun läßt man Druckluft oder ein anderes Gas in den Kessel, das die Hohlräume zwischen den Platten anfüllt, worauf der oben in der Form liegende Deckel 5 mittels der Schraubenspindel 6 kräftig nach unten gepreßt wird, so daß die übereinanderliegenden Platten sich vereinigen. Nach einiger Zeit kann man den Kautschuk aus der Form herausnehmen und in der üblichen Weise vulkanisieren. Die Hohlräume enthalten sodann eine gewisse Menge Preßgas, welches nicht entweichen kann, da die Kautschukplatten fest aneinanderhaften. H.

Französisches Patent Nr. 4251[illegible]. Hans Goetheer in Deutschland. Verfahren zur Herstellung von Metallkörpern, die mit Zelluloid oder einem ähnlichen Stoff umgeben sind, sowie von nahtlosen Gegenständen aus Zelluloid oder dergl. Auf eine Platte aus Zelluloid oder ähnlichem Stoff werden abwechselnd nebeneinander gelegt ein Metallband, das mit Zelluloid überzogen werden soll, ein schmaler Streifen von der Länge und Dicke des Metallbandes, wieder ein Metallband usw. Das Ganze wird sodann mit einer zweiten Zelluloidplatte bedeckt und gepreßt. Hierbei vereinigen sich die Zelluloidteile, so daß man beim Zerschneiden der Platte in der Mitte der schmalen Zelluloidstreifen einzelne allseitig mit Zelluloid umgebene Metallstäbe erhält, die als Korsettstäbe oder dergl. verwendet werden können. Sorgt man dafür, daß sich die Metallstücke mit dem Zelluloid nicht verbinden, zieht sie vielmehr nach dem Pressen heraus, dann ergeben sich nahtlose Hohlkörper. H.

Google





Französisches Patent Nr. 427709. Eduard [illegible]. Verfahren zur Herstellung von „Asbestholz". Eine Asbestpappe wird beim Aufbringen auf die Trockenwalzen mit einer aus destilliertem Wasser, Formalin, Alaun und Salmiak hergestellten Flüssigkeit bespritzt. K.

Französisches Patent Nr. 427584. Compagnie Française du Celluloïd. Unentzündbare plastische Masse. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Azetylzellulose und einem Monoazetylderivat des Aethylanilins in verschiedenen Verhältnissen. K.

Französisches Patent Nr. 427810. Société J. Vaysier and E. Dauchauer. Künstliche Perlen. Man schneidet sie aus dicken Schichten unlöslich gemachter Gelatine. K.

Französisches Patent Nr. 427879. Robert Derry. Verfahren zur Behandlung des Kautschuks. Man verwendet zur Behandlung des Milchsaftes mit Hitze und Rauch einen Apparat, in dem der Milchsaft in dünner Schicht dem Rauch und der Hitze ausgesetzt ist. K.

Französisches Patent Nr. 428469. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Anwendung von Milchsäure zur Ueberführung der Ameisensäureester der Zellulose oder ihrer Lösungen in Ameisensäure in feste plastische Lösungen. Zu genanntem Zwecke setzt man den Lösungen der Zellulose in Ameisensäure Milchsäure zu und destilliert die Ameisensäure ab. K.

Französisches Patent Nr. 428701. Henri Hamet und Louis Moulas. Verfahren zur Koagulierung des Kautschuks im Milchsaft direkt nach seiner Gewinnung aus den Kautschuk liefernden Pflanzen. Sowohl der Milchsaft als auch das Koagulationsmittel (Wasserdampf, siedendes Wasser usw.) werden zerstäubt und die beiden Strahlen gegeneinander gerichtet. K.

Französisches Patent Nr. 428433. Firma Rubber Substitute (1910) Limited. Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man mischt eine Fettsäure, ein vegetabilisches oder tierisches Oel mit einem ähnlichen Oel und einem Gummiharz, fügt Schwefelchlorid, ein Neutralisierungsmittel für die Säuren und alsdann nochmals Schwefelchlorid zu. K.

Französisches Patent Nr. 428468. Julius Staudhausen. Herstellung plastischer oder elastischer Massen. Man behandelt Gelatine mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln (Acetanilid, Naphthalin usw.) und setzt dem Gemisch eventuell Glyzerin, Füllstoffe, Teer, Oele, Fette, Harze, Terpentin, Nitrozellulose oder Kautschuk zu. K.

Französisches Patent Nr. 428060. James Hamilton. Verfahren zur Herstellung von Stoffen aus Harzsubstanzen. Man stellt Häutchen in der Weise her, daß man Lösung von Harzsubstanzen im Gemisch mit Farbstoffen und eventuell einem Oel auf nicht anhaftende Flächen ausgießt. K.

Britisches Patent Nr. 2202 v. J. 1911. Samuel Coode and William Charles Davis in Manchester. Verfahren und Vorrichtung zum Formen von Gummiabsätzen oder ähnlichen Gegenständen. Das Formen des Gummis erfolgt in einer Stahlform, die im Wesentlichen aus drei Teilen besteht. Auf der Grundplatte 1, welche einen Vorsprung 2 trägt entsprechend der einzupressenden Vertiefung, ist ein Ring 3 geführt, in den ein beweglicher Deckel 4 paßt. Nachdem ein Gummistück 5 von der erforderlichen Größe in die Form gelegt wurde, schließt man die Form und stapelt eine Anzahl Formen in einer Vulkanisierpresse auf. Beim Schließen der Presse dringen die Deckel 4 in die Ringe 3 hinein und formen den Gummi in die gewünschte Gestalt. Hierbei erhält man Absätze ohne den sonst unvermeidlichen Preßgrat, diese bedürfen somit keiner Nacharbeit. Zweckmäßig ordnet man den Vorsprung 2 auf einer besonderen Platte an, die lose im Ring 3 liegt, so daß die Gestalt der Einpressung leicht geändert werden kann. H.

Britisches Patent Nr. 6642/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung von den vulkanisierten kautschukähnlichen Produkten. Die durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Erythren oder seiner Homologen und Analogen erhaltenen Produkte werden analog dem natürlichen Kautschuk vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 7326/1911. Paul Richard Zierow in Berlin und die Firma Kämmer und Reinhardt in Waltershausen (Gotha). Herstellung plastischer Massen. Man mischt kristallisierten, pulverisierten Gips oder Islandspat, gebrannte Magnesia, Wasser, Gelatinelösung (in Wasser), Glyzerin, Wachs oder dgl. und Farbstoffe. Hierbei kann ein Teil des Gipses durch vegetabilische Fasern (Baumwolle) ersetzt werden. K.

Britisches Patent Nr. 6850 v. J. 1911. Robert Derry in Singapore. Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk. In einer geräumigen Kammer 1 ist ein Rohr 2 schräg gelagert, dessen Höhenlage mittels der Hebel 3 eingestellt werden kann. Am unteren Ende steht das Rohr 2 mit einem Kanal 4 in Verbindung, durch den Rauch von dem Ofen 5 strömen kann. Das Rohr 2 besitzt unten eine Reihe von Oeffnungen, aus denen der eingeleitete Rauch austritt, worauf er gegen eine Rauchkappe prallt, in der die Feuchtigkeit und leicht kondensierende Bestandteile des Rauches zurückgehalten werden. Oberhalb des Rohres 2 bewegt sich langsam ein endloser Riemen 11, der über die feste Rolle 7 außerhalb der Kammer 1 und die bewegliche Rolle 8 geführt ist und durch Kurbel 9 unter Vermittlung von Schnecke und Schneckenrad angetrieben wird. Unter der Rolle 7 befindet sich ein Behälter 10, der durch Schraubenspindel 12 gehoben und gesenkt werden kann. Dieser Behälter nimmt die Kautschukmilch auf aus einem Gefäß, das durch Kurbel 9 und einige Zahnräder derart langsam gekippt wird, daß der Flüssigkeitsstand

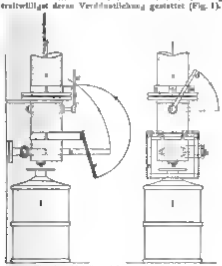
im Behälter 10 stets der gleiche bleibt. Der Behälter 10 ist so eingestellt, daß der untere Teil des auf Rolle 7 befindlichen Riemens in die Kautschukmilch eintaucht und der Riemen sich mit einer dünnen Schicht Kautschuk überzieht. Diese wird beim langsamen Hindurchführen durch die Kammer 1 durch den Rauch zum Erstarren gebracht, so daß ein zusammenhängendes Kautschukfell entsteht, das leicht abgezogen werden kann. H.

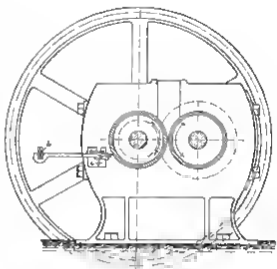
Britisches Patent Nr. 26155/1910. James Hale Jodene in Lincolns Inn Fields (London). Verfahren zur Herstellung plastischer Körper. Man mischt faseriges oder breiiges Material in Gegenwart von Wasser mit chemischen Reagentien, die unter der Einwirkung von Hitze Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd zu geben vermögen, und führt das Gemisch in plastische Körper über. K.

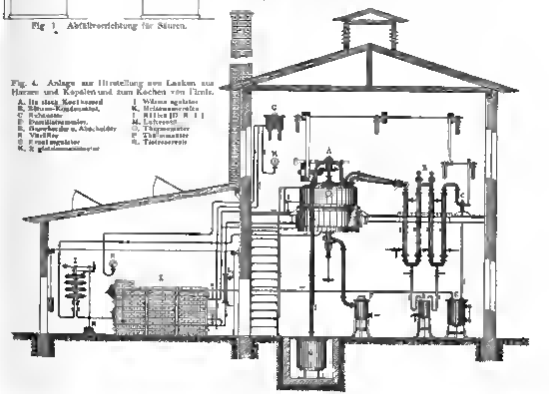
Amerikanisches Patent Nr. 988959. John F. Orr in Orange (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Streifen aus Kautschuk. Die zur Trennung von Akkumulatorenplatten dienenden Hartkautschukstreifen werden durch Zerschneiden einer Hartkautschukplatte hergestellt, die durch Erwärmen weich und damit schneidfähig gemacht ist. Hierzu dient folgende Einrichtung. Auf einem Heiztisch 1 befindet sich die zu zerschneidende Hartkautschukplatte 2 und wird durch einen beweglichen Mitnehmerstab nach vorn (in der Figur rechts) auf dem Tisch verschoben, bis sie gegen einen einstellbaren Vorderanschlag stößt. Sie steht dann um die Breite des zu schneidenden Streifens über die Tischkante vor. Mittels eines an der Schraube 3 angreifenden Hebels 4 wird sodann eine Klemmleiste 5 nach unten gedrückt, wodurch die Kautschukplatte 2 festgeklemmt wird. Durch ein Kreismesser 6, das in einem Schlitten 7 angeordnet ist, der mittels des Handhebels 8 an einer Führung an der Tischkante entlang geführt werden kann, wird der vorstehende Streifen abgeschnitten. Dieser fällt zwischen zwei Führungsplatten 9 und 10, von denen die eine den federnd gelagerten Einführungsteil 11 trägt, und wird durch eine periodisch schwingende Platte 12, die ihre Bewegung vom Handhebel 8 erhält, nach unten gedrückt. Die Streifen gelangen zwischen den Platten 9 und 10 in einen mit kaltem Wasser gefüllten Behälter 13, so daß sie die ursprüngliche Härte der Kautschukplatte wieder erhalten. Nach dem Schnitt wird die Klemmleiste beim Drehen der Schraube 3 mittels Hebel 4 gehoben, so daß der Mitnehmer die Kautschukplatte wieder vorschiebt; gleichzeitig hierbei schwingt die Platte 12 zwischen die Führungsplatten 9 und 10 und drückt den abgeschnittenen Streifen nach unten. H.

4
7
8
6
2
1
10
10
13

Google







Unglücksfälle

Die Tätigkeit der Berufsgenossenschaft auf dem Gebiete der Unfallverhütung im Jahre 1910.

In feuergefährlichen Räumen wird die Entzündungsmöglichkeit brennbarer Stoffe und Dämpfe nicht immer genügend berücksichtigt. Es wurde z. B. in einem Lager, in welchem viele Zelluloidfabrikate lose aufgestapelt waren, beobachtet, daß die Isolierung der elektrischen Lichtleitung an einigen Stellen defekt war. Durch Kurzschluß kann auf diese Weise leicht eine Entzündung eingeleitet werden. Auch wir haben Veranlassung, auf die Gefahr hinzuweisen, die das Lagern von Zelluloid oder Zündholzabfällen in unmittelbarer Nähe von nicht isolierten Dampfleitungen und Heizkörpern bietet. Selbstentzündungen von Zelluloid auf diese Weise sind schon mehrmals beobachtet worden.

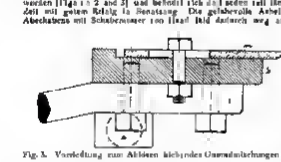
Eine sehr zweckmäßige und einfache Abfüllvorrichtung für Säuren hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik geschaffen und bereitwilligst deren Veröffentlichung gestattet (Fig. 1). Bei derselben wird das Säuregefäß l unter den Hahn i gestellt, die Schutzscheibe e nach oben geklappt, dann die Drosselklappe mit dem Handgriff d gedreht, so daß der Abzug nach dem Kamin hergestellt wird und zuletzt der Säurehahn mittels des Hebels h geöffnet. Die Reihenfolge der Handgriffe ist eine zwangsweise, denn die Schutzscheibe deckt im hochgeschlagenen Zustande den Handgriff d, während Hebel h erst frei wird, wenn d zur Oeffnung gedreht wurde. Nach Füllung des Gefäßes gehen die Handgriffe in umgekehrter Weise vor sich. Der abfüllende Arbeiter ist durch dieselbe gegen das Einatmen

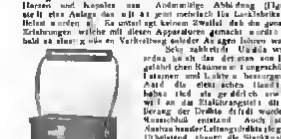
Fig. 1. Abfüllvorrichtung für Säuren.

Fig. 2. Vorrichtung zum Ablösen klebender Gummimischungen.

Fig. 4. Anlage zur Herstellung von Lacken aus Harzen und Kopalen und zum Kochen von Firnis.

A. [illegible] Kochkessel
B. [illegible]-Kondensator,
C. [illegible]
D. Destillatsammler.
E. Gaswäscher u. Abscheider
F. Ventilator
G. [illegible] regulator
H. [illegible]
I. Wärmeregulator
K. [illegible]
L. [illegible] (D. R. P.)
M. [illegible]
O. Thermometer
P. [illegible]
R. [illegible]





von Säuredämpfen wie auch gegen Verletzung durch umherspritzende Säure vollständig geschützt.

Von der Gummiwarenfabrik H. Schneider in Dresden ist an Mischwalzen nachstehende **Vorrichtung zum Abziehen klebender Gummimischungen**, sowie zum Gummiabfallschaben konstruiert worden (Figuren 2 und 3) und befindet sich dort seit längerer Zeit mit gutem Erfolg in Benutzung. Die gefahrvolle Arbeit des Abschabens mit Schabemesser von Hand fällt dadurch weg und es kann, da das Abschaben schneller vor sich geht, wesentlich rascher gearbeitet werden. In der Zeichnung ist sowohl die Anbringung der Vorrichtung an dem Walzwerk als auch ihre Konstruktion im Detail ersichtlich. Zur näheren Erläuterung sei hinzugefügt, daß nachdem die Vorrichtung mittels ihrer Endzapfen in die an den beiden Lagerböcken des Walzwerks angebrachten Lagerplatten a eingesetzt ist, über die beiden Hebel c eine Querstange b übergelegt wird. Auf diese setzt sich der das Walzwerk bedienende Arbeiter und bringt vermittels seines Körpergewichtes das Abschabmesser an dem Walzwerk zur Anlage. Die Vorrichtung, welche in dieser verbesserten Form von jedem Schlosser hergestellt werden kann, kann gleichartigen Betrieben zur Anschaffung nur empfohlen werden. Das Messer m ist mittels Schrauben einstellbar.

Fig. 3. Vorrichtung zum Abziehen klebender Gummimischungen [illegible])

In einer Reihe von Betrieben, in denen mit leicht entzündlichen Stoffen und Flüssigkeiten umgegangen wird, war bei der üblichen Befeuerung der Kochapparate stets die Brand- und Explosionsgefahr vorhanden. Es war daher von jeher das Bestreben der beteiligten Kreise darauf gerichtet, die direkte Feuerung auszuschalten und die Beheizung mittels Ölbädern, überhitzten Dampfes usw. vorzunehmen. Die dabei erzielten Temperaturen waren aber für Stoffe mit hohen Schmelzpunkten nicht ausreichend. Von der Firma Oblis & Klein, G. m. b. H. in Leipzig, wird deshalb seit einigen Jahren als Heizmittel überhitztes Wasser angewandt. Mit dieser Einrichtung können Temperaturen bis zu 400 °C erreicht werden. Apparaturen genannter Firma eignen sich zum Kochen und Konzentrieren hochsiedender Flüssigkeiten, zum Destillieren von Teer, Fettsäuren, Schmelzen von Harzen und Kopalen usw. Untenstehende Abbildung (Figur 4) stellt eine Anlage dar, wie sie jetzt mehrfach für Lackfabriken geliefert worden ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die günstigen Erfahrungen, welche mit diesen Apparaturen gemacht worden sind, bald zu einer größeren Verbreitung solcher Anlagen führen werden.

Sehr zahlreiche Unfälle wurden schon durch das Betreten von feuergefährlichen Räumen mit ungeschützten Laternen und Lichtern hervorgerufen. Auch die elektrischen Handlampen haben sich als gefährlich erwiesen, weil an der Einführungsstelle die Isolierung der Drähte defekt wurde und Kurzschluß entstand. Auch ist das Abreißen der Leitungsdrähte ein großer Übelstand, ebenso die Starkstromkabel, die in derartigen Räumen überhaupt verboten werden müßten. Die Akkumulatoren-Kleinbeleuchtung G. m. b. H., Berlin NW., Luisenstraße 45, bringt nun eine handliche Sicherheitslampe mit Akkumulatoren in explosionssicher verschlossenem Gehäuse in einer großen Anzahl von Arten und Spezialkonstruktionen für jeden Verwendungszweck in den Handel, von denen eine Type nebenstehend abgebildet sei (Fig. 5). Sie können wegen der einfachen soliden Konstruktion bestens empfohlen werden, da bei ihr die sämtlichen oben angeführten Übelstände vermieden werden.

Fig. 5.

Wirtschaftliche Rundschau.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. zu Elberfeld. Die Gesellschaft erwarb bekanntlich im Juni d. J. für 2 Mill. Mark die Patente und Rechte des Fürsten Donnersmarck, Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren herzustellen, und übernahm den für die Ausübung dieses Verfahrens bestehenden Betrieb der Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerke in Sydowsaue. Das Viskose-Verfahren hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt, weil es gestattet, einen Faden von großer Feinheit zu spinnen, der sich als besonders geeignet für Wirkereizwecke erweist. Die Gesellschaft verfügt nun über das von ihr zu hoher Vollkommenheit ausgebildete Kupferoxydammoniak-Verfahren, dessen Erzeugnisse für Besatzartikel, Stickereien, Spitzen und Tülle in steigendem Umfang Verwendung finden, und über das Viskose-Verfahren, das die billigere und bessere Herstellung eines für Gewirke aller Art geeigneten Fadens ermöglicht. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken haben den Betrieb von Sydowsaue auf ihre bestehenden Fabriken übergeleitet und nach Fertigstellung und Einrichtung umfangreicher Neubauten nunmehr auch die Herstellung von Viskose-Kunstseide aufgenommen. Damit ist die Gesellschaft in der Lage, der immer größer werdenden Nachfrage der Wirkereien nach dem neuen Material zu begegnen. Dem Vernehmen nach hat die Elberfelder Gesellschaft die Viskosepatente und Rechte für die betreffenden Länder auch ihrer österreichischen und ihrer englischen Tochtergesellschaft, der Ersten Österreichischen Glanzstoff-Fabrik A.-G. und der British Glanzstoff Manufacturing Co. übertragen, die ihrerseits mit den Vorarbeiten für baldige Aufnahme der Herstellung beschäftigt sind. Die von den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Gemeinschaft mit dem Fürsten Donnersmarck mit einem Kapital von 2 Mill. Mark gegründete Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. hat den früher schon in den Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerken bestehenden Betrieb zur Herstellung von Films und andern Zelluloseester-Erzeugnissen, sowie die darauf bezüglichen Patente der beiden Gründer übernommen.

Das **Eternit-Patent** der **Calmon-Werke A.-G.** in Hamburg wurde vom Reichsgericht definitiv für ungültig erklärt.

Elaloton G. m. b. H. in Berlin. Unter dieser Firma hat sich hier eine Gesellschaft gebildet, um nach einem Verfahren von H. [illegible] darzustellen, das in der Hauptsache aus Rüböl gewonnen wird.

Favorite-Record-Akt.-Ges. Unter dieser Firma wurde die Schallplatten-Fabrik „Favorite" in Hannover-Linden (bisher G. m. b. H.) in eine Aktiengesellschaft mit einem Stammkapital von 1 200 000 Mk. umgewandelt. Den Vorstand bilden die bisherigen Direktoren W[illegible] und [illegible]; der Aufsichtsrat setzt sich zusammen aus Senator L. [illegible], Justizrat G. [illegible] und Kaufmann Fr. Kindermann.

La Soie de Beaulieu. Unter dieser Firma wurde in Beaulieu (Frankreich) eine Kunstseidefabrik durch den Grafen C. de Chardonnet mit einem Aktienkapital von [illegible] Mill. Francs gegründet. (Zentralblatt f. d. Textilind.) Die neue Firma hat die Kunstseidefabrik von Rodolf Ballard & Co. in Lyon und den neuen Namen erworben.

Neue Kunstseidefabrik in den Vereinigten Staaten. In Camden, N. J., in der Nähe des Textilzentrums Philadelphia, ist von der American Artificial Silk Co., dem neuesten Unternehmen der Branche, ein Bauplatz von 7½ Acker angekauft worden, um eine Anstalt für die Fabrikation von Garn aus künstlicher Seide zu errichten. Genannte Gesellschaft verfügt über ein eigenes Kunstseideverfahren und ist nach Versicherung der leitenden Beamten ihres Erfolges gewiß. Sekretär und Schatzmeister V. F. Wil[illegible] von der New-Yorker Firma Russell [illegible] & Co., hat darüber einem Vertreter der „New Yorker Handels-Zeitung" folgendes mitgeteilt: Das Verfahren ist eine wesentliche Verbesserung der alten Methode, bei welcher Kupferoxyd-Ammoniak zur Verwendung kommt, und es hat den großen Vorzug vor den anderen bekannten Verfahren, daß etwa 60 % der Arbeitsleistungen zur Herstellung des Kunstseidegarns automatisch ist. Mit Rücksicht auf die Einfachheit und Natürlichkeit der gegen dem Seidenspinnen des Wurms folgenden Methode verdient sie die Bezeichnung [illegible] den „künstlichen Seidenwurm". Die betreffenden Patente haben [illegible] (gegen 200 000 $) erfordert; dafür darf man behaupten, daß die neue Methode Kunstseidenindustrie die drei anderen Arten in den Schatten stellt. Die zur Verwendung kommenden Chemikalien sind Ammoniak und etwas Schwefelsäure. Beide Chemikalien werden wiedergewonnen und [illegible] gebraucht, wodurch sich im Vergleiche mit dem alten Verfahren eine Kostenersparnis von [illegible] % ergibt. Bei der neuen Methode fällt die Notwendigkeit fort, daß die Arbeit bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkt stattfinden muß. Das verwendete Material ist bei der dritten Behandlung von Baumwolle in den Kettenbäumen [illegible] in bleichende Zellulose im Preise von [illegible] das Pfund. Dieser Baumwollabfall wird durch das Verfahren in seidenartig glänzendes Garn im Preise von 1.50 $ das Pfund verwandelt. (New Yorker Handels-Zeitung.)

Internationale Preis-Verständigung der Kunstseidefabriken. Nach Pariser Berichten ist das Zustandekommen einer Preisverständigung zwischen den belgischen, [illegible] Kunstseidefabriken gesichert und [illegible] nächsten Tage endgültig [illegible].

Neue Kunstseidefabrik in Rußland. Nachdem bereits vor Jahresfrist eine Fabrik belgischen und französischen Kapitals eine Kunstseidefabrik größeren Umfangs in Tomaszow bei Lodz in Betrieb gesetzt worden ist, soll nun eine zweite Fabrik, ebenfalls nach dem Chardonnet-Verfahren, in Hrubieszow bei [illegible] (Russ.-Polen) seitens der Firma [illegible] mit einem Kapital von etwa drei Millionen Rubel errichtet werden.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Herzfeld (Berlin), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N. J.)
und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1. November 1911

Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) [16—20 Seit.], nach Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 26; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse Str. 26.

1. Jahrgang Nr. 21

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber das mikroskopische Verhalten der Baumwolle in Kupferoxydammoniak.

(Mit 11 Mikrophotogrammen.)

Von Prof. Dr. A. Herzog, Sorau N.-L.

Die Zellulose lösende Wirkung des Kupferoxydammoniaks wurde meines Wissens zuerst von Schweizer[1]) beobachtet und beschrieben. Die Bedeutung dieser Entdeckung für das Studium des inneren Aufbaues der pflanzlichen Zellmembranen wurde alsbald von den Botanikern richtig erkannt und die Reaktion bei den verschiedensten vegetabilischen Objekten mikroskopisch verwertet. In einigen Fällen, so z. B. bei Flachs und Hanf, erwies sich das mikroskopische Bild sowohl betreffs des Abbaues der Zellwandung als auch hinsichtlich des Verhaltens der Zellinhaltsstoffe als so charakteristisch, daß es mit größtem Vorteil zu diagnostischen Zwecken empfohlen werden konnte. Aber auch die Technik hat seither von der erwähnten Eigenschaft des Kupferoxydammoniaks ausgiebigen Gebrauch gemacht, es sei hier nur an die Kunstseidenindustrie (Glanzstoffabrikation) und an die Imprägnierungstechnik erinnert.

Die folgenden Ausführungen haben den Zweck, das mikroskopische Verhalten der rohen und mercerisierten Baumwolle in Kupferoxydammoniak etwas eingehender zu beleuchten als es bisher geschehen, und mehrere Widersprüche der neueren Literatur, namentlich betreffs der Veränderungen der Cuticula beim Mercerisieren und Bleichen aufzuklären. Gleichzeitig sollen sie Gelegenheit geben, auf eine Verbesserung der Kupferoxydammoniakreaktion im allgemeinen aufmerksam zu machen.

Bei Durchsicht der in der Literatur enthaltenen Angaben über die Herstellung des zu mikroskopischen Arbeiten bestimmten Kupferoxydammoniaks ist nicht recht einzusehen, warum anstatt der einfachen und stets sicheren Methode von Wiesner[2]) (dem Uebergießen von Kupferspänen mit etwas konzentriertem Ammoniak) noch andere, recht umständliche und zudem nicht immer brauchbare Verfahren empfohlen werden. Die häufige Unwirksamkeit solcher Lösungen ist fast immer Ursache der auseinandergehenden Angaben verschiedener Autoren über das bezügliche Verhalten von Faserstoffen etc. In allen Fällen diene als Regel, daß nur solche Lösungen brauchbar sind, welche Baumwolle in kürzester Zeit in Lösung überführen. Nach meinem Dafürhalten sollte diese unter dem Mikroskop auszuführende Vorprobe unter allen Umständen vor der eigentlichen Verwendung der Flüssigkeit gemacht werden. Leider stehen den Vorzügen des Kupferoxydammoniaks auch gewichtige Nachteile gegenüber, die namentlich dem mit der Leitung von mikroskopischen Anfängerkursen Betrauten hinlänglich bekannt sind. Als die wichtigsten möchte ich an dieser Stelle anführen: 1. die leichte Abscheidung basischer Kupfersalze, 2. die glasige Beschaffenheit der Präparate, welche die Erkennung von Einzelheiten sehr erschwert und 3. die mangelnde Differenzierung in der Färbung der ohnehin schwer zu deutenden mikroskopischen Quellungsbilder. Dem ersterwähnten Uebelstande läßt sich einigermaßen durch ausschließliche Verwendung frischer Lösungen begegnen. Alte Flüssigkeiten, auch solche, die durch neuerliche Einwirkung von Kupferspänen eine Wiederbelebung erfahren haben, sind nicht empfehlenswert, da sie den erwähnten Uebelstand in besonders hohem Maße zeigen.

Der an zweiter Stelle erwähnte Nachteil ist bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung schiefer Beleuchtung zu umgehen. Ich habe von diesem Notbehelf in zahlreichen Fällen, nicht allein bei subjektiven Beobachtungen, sondern auch bei mikrophotographischen Aufnahmen ausgiebigen Gebrauch gemacht. Der von mir herausgegebene mikrophotographische Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe[3]) enthält mehrfache Belege für die Brauchbarkeit dieser Methode (Taf. 5, Nr. 21—23, Taf. 9, Nr. 47 u. 48, Taf. 17, Nr. 82, Taf. 24, Nr. 117). Sicherlich läßt sich auf diesem Wege die sonst recht undeutliche Begrenzung der Zellwandungen von in Lösung begriffenen Fasern gut wahrnehmen und im übrigen auch eine gewisse Plastik in das mikroskopische Bild hineinbringen. (Vgl. Fig. 1, 2

---

[1]) Schweizer, Journal f. prakt. Chemie 1857. Vgl. dagegen Croß and Bevan, Zellulose, S. 13.

[2]) Wiesner, Technische Mikroskopie. 1867.

[3]) A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe. München, 1908.

Digitized by Google

Phot. Prof. Dr. Herzog

Fig. 1. Baumwolle in Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot mit den Cuticularesten (Ringe und Spiralstücke); in der Mitte Eiweißreste. (Vergr. 100.)

und 3.) In einfacheren Fällen gelingt es außerdem noch, die anderen, nicht aus reiner Zellulose bestehenden und daher ein anderes Verhalten zeigenden Formbestandteile gesondert zu erkennen.

Demgegenüber ist der an dritter Stelle erwähnte Uebelstand bei einigermaßen schwierigeren Objekten besonders störend und bisher nur durch nachherige Färbung der Quellungspräparate mit passenden Reagenzien zu beheben gewesen. So bedient sich Wiesner[1] zum Zwecke der Sichtbarmachung des nach dem Lösen der Zellwandung des Flachses zurückbleibenden Plasmafadens des Goldchlorides in Verbindung mit Ameisensäure, Reinitzer[2] der A. Meyerschen[3] Plasmareaktion usw. Wie man sich aber leicht überzeugen kann, bringt die nachträgliche Färbung mannigfache Unannehmlichkeiten mit sich, so z. B. ist das vorherige unumgänglich erforderliche Auswaschen der durch die Einwirkung des Kupferoxydammoniaks schleimig gewordenen Präparate mit Ammoniak, Wasser usw. nicht allein sehr lästig, sondern auch mit unvermeidlichen Schrumpfungen der gequollenen Teile verbunden. Zudem bewirken die zum Färben benützten Stoffe in der Regel auch eine mehr oder weniger starke Tinktion des ganzen Präparates. Als Hauptübelstand möchte ich aber den bezeichnen, daß das Verhalten der einzelnen Formbestandteile nicht während der Quellung beobachtet werden kann.

Bei meinen Untersuchungen über die Veränderungen der Cuticula der Baumwollfaser beim Bleichen und Mercerisieren konnte ich mit den oben erwähnten, teils umständlichen, teils ungenügenden Auskunftsmitteln nicht auskommen und sah mich daher genötigt, nach anderen Umschau zu halten. Nach vielfachen, größtenteils vergeblichen Versuchen bin ich zur Ueberzeugung gelangt, daß sich als differenzierendes Mittel bei der Kupferoxydammoniakreaktion Rutheniumrot am meisten empfiehlt. Rutheniumrot, das ammoniakalische Sesquichlorid des Rutheniums (Ru_2Cl_6), wurde von Mangin[4] in die mikroskopische Färbetechnik eingeführt. Wie die praktische Erfahrung gelehrt hat, stellt es in der Tat ein prächtiges Färbemittel für Pektinstoffe, Schleime, die aus Pektinsubstanzen hervorgegangen sind, Eiweiß usw. dar. In Verbindung mit Kupferoxydammoniak ist es, wie ich gefunden habe, ein ausgezeichnetes Mittel, um die kleinsten Spuren der Cuticula und Eiweißstoffe der Baumwolle sichtbar zu machen. Zur Ausführung der Färbeversuche werden zwei Flüssigkeiten benötigt, u. zw. 1. frisch hergestelltes, über Glaswolle filtriertes Kupferoxydammoniak und 2. eine mittelstarke filtrierte Lösung von Rutheniumrot in Wasser. Beide Reagenzien werden wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur in sehr geringen Mengen hergestellt. Sehr gute Resultate habe ich bei folgender Arbeitsweise erzielt, womit aber nicht gesagt sein soll, daß nicht auch auf anderem Wege brauchbare Ergebnisse erzielt werden könnten. Auf dem Objektträger wird ein Tropfen Rutheniumrotlösung mit einem Tropfen Kupferoxydammoniak vermengt und die zu prüfenden Fasern, etwa Baumwolle, eingetragen und gut verteilt. Nach Bedecken mit einem Deckgläschen erscheinen die rohen oder gebleichten Fasern gleichmäßig rosa gefärbt, ohne jedwede Differenzierung der einzelnen Bestandteile. Läßt man jedoch von der Seite des Deckglases einen Tropfen Kupferoxydammoniak hinzutreten und saugt diesen mit Hilfe von Filterpapier unter das Deckglas, so tritt sofort eine prachtvolle Differenzierung der Hauptformbestandteile der Faser in Erscheinung: während die in Quellung und Lösung befindliche, aus nahezu reiner Zellulose bestehende Zellwandung gar keine Färbung annimmt, erscheinen Cuticula und Eiweißstoffe prachtvoll karminrot gefärbt, so daß sich sehr ausgeprägte Gegensätze auch ohne Anwendung schiefer Beleuchtung ergeben. Bei entsprechender Konzentration des Kupferoxydammoniaks läßt sich unter dem Mikroskop das Platzen und Zusammenschieben der Cuticula mit größter Deutlichkeit beobachten. Es empfiehlt sich aber, wie ich ausdrücklich betone, nur sehr wenig Kupferoxydammoniak hinzutreten zu lassen, um alle Stadien der Quellung in genügenden Abstufungen an ein und demselben Präparat bequem verfolgen zu können. Bei richtiger Ausführung des Versuchs ist auf der dem Filterpapier abgekehrten Seite des Präparates nur eine sehr geringe Aufquellung vorhanden, während sie in dem Maße, als man sich der Tropfenseite nähert, immer mehr und mehr zunimmt, bis schließlich auch die tonnenartigen Anschwellungen der Faserwandung bis zur völligen Lösung der Zellulose wahrzunehmen sind. Ich habe bereits vor längerer Zeit[1], gelegentlich von Studien über die Beschaffenheit der aus dem Hypocotyl des Flachsstengels stammenden Bastzellen, von der Anwendung des Rutheniumrotes bei der Kupferoxydammoniak-Reaktion Gebrauch gemacht; die besten Resultate erzielte ich aber erst bei der Prüfung von Baumwoll- und Seidengespinsten. Wie ich mich in einigen praktisch wichtigen Fällen zu überzeugen Gelegenheit hatte, ist

Phot. Prof. Dr. A. Herzog

Fig. 2. Eiweißreiche Baumwolle in Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot. (Vergr. 100.)

---

[1] J. Wiesner, Die mikroskopische Untersuchung des Papiers, 188[illegible]

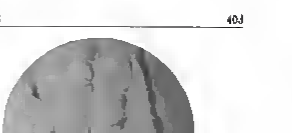
[2] F. Reinitzer, Archiv für Chemie und Mikroskopie, 1911, Heft 1.

[3] A. Meyer, Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. [illegible] S. 166.

[4] Mangin, Compt. rend., 1891, Bd. 111.

[1] A. Herzog, Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie, 1904.

Digitized by Google



das kombinierte Reagens auch mit Vorteil bei der Prüfung der Reinheit der in der Kunstseidenindustrie (Glanzstoffabrikation) verwendeten Baumwollen und Baumwollösungen zu verwenden. Der ungewöhnlich hohe Preis des Rutheniumrots (1 g kostet bei Grübler M 3.50) kann nicht zuungunsten der erwähnten Reaktion sprechen, da mit 0,1 g viele Hundert Einzelversuche ausgeführt werden können.

Rohe Baumwolle

Die Quellung der rohen Baumwolle ist bereits wiederholt Gegenstand besonderer mikroskopischer Studien gewesen. Wie zuerst von Cramer¹) gezeigt wurde, löst Kupferoxydammoniak wohl die aus reiner Zellulose bestehende Zellwandung, nicht aber die aus den äußersten Schichten hervorgegangene Cuticularhaut. O'Neill²) kam auf Grund eigener Untersuchungen zu der Ueberzeugung, daß sich die rohe Baumwollfaser aus 4 von einander verschiedenen Formbestandteilen zusammensetzt (Cuticula, eigentliche Zellulosewand, Innenhaut, Eiweißreste im Innern des Haares). Von J. v. Wiesner³) wurden einige charakteristische morphologische Veränderungen des Haares, namentlich die bauchartige Auftreibung der Zellulosewandung und die Formänderung der Cuticula studiert. Der letztgenannte Forscher veröffentlichte auch vorzügliche bildliche Darstellungen des Quellungsverlaufes, die sich heute noch in vielen Lehr- und Handbüchern wiederfinden. Die späteren Autoren beschränkten sich auf eine zumeist kritiklose Uebernahme der Angaben der vorgenannten Autoren, ohne irgend nennenswerte neue Tatsachen hinzuzufügen.

Die besten mir zur Zeit bekannten bildlichen Darstellungen des Quellungsverlaufes der Baumwollfaser sind in dem Werke von Hanausek⁴) zu finden. Mikrophotographien enthalten die Schriften von Johannsen⁵) und Herzog⁶).

Zu den nachfolgenden Untersuchungen über das Verhalten der rohen Baumwolle in Kupferoxydammoniak benützte ich, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung hervorgeht, Baumwollen verschiedener Herkunft, und zwar:

1	Ostindien	24	Muster
2	Java	2	„
3	Russ. Zentral-Asien	2	„
4	Kleinasien	3	„
5	China	5	„
6	Ver. Staaten von N.-Amerika	30	„
7	Mexiko	2	„
8	Brasilien	6	„
9	Peru	3	„
10	Aegypten	15	„
11	Togo	4	„
12	Caravonica B	2	„
13	[illegible]	1	„
	Zusammen	99	Muster

Wie als bekannt vorausgesetzt werden kann, wird das Baumwollhaar nach außen von einer feinen, nach v. Höhnel⁷) etwa 0,5 μ dicken Außenhaut (Cuticula) begrenzt, die, wie die Entwicklungsgeschichte des Haares lehrt, aus den äußersten Zellwandschichten durch chemische Veränderungen hervorgeht. An diese, die gesamte Faser als geschlossene Hülle bedeckende Schichte (Fig. 4) schließt sich die eigentliche, aus nahezu reiner Zellulose bestehende, stark verdickte Zellwandung an, die nach dem Zellkanal von einer dünnen, mit Eiweißstoffen mehr oder weniger stark infiltrierten Innenhaut begrenzt wird. Der Zellkanal ist z. T. mit protoplasmatischen Resten und natürlichen Farbstoffen erfüllt. Wird die rohe Faser nach der oben angegebenen Methode mit Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot geprüft, so lassen sich die verschiedenen Stadien der Quellung, bez. Lösung im allgemeinen und das Verhalten der einzelnen Bestandteile des Haares im besonderen sehr deutlich verfolgen. Der allgemeine und ich möchte sagen typische Verlauf der Quellung ist etwa der folgende:

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 3. Eiweißarme Baumwolle in Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot mit schraubenförmig gedrehten Cuticularesten. (Vergr. 100.)

Rasches Aufquellen und starke Verkürzung des Haares, Querfältelung der Cuticula, Platzen der letzteren an zahlreichen Stellen, Zusammenschieben der nicht geplatzten Teile zu faltigen Ringen, Querfältelung der etwas widerstandsfähigeren inneren Zellwandpartien, Entstehen von Zellulosebäuchen, die zwischen den Cuticularringen hervortreten, vollständiges Zerfließen der Zellulosewandung und des Innenhäutchens. Rückstände: Cuticula und Eiweiß.

Alle von mir geprüften Baumwollsorten des Handels zeigten die beschriebene Quellungserscheinung, insbesondere die charakteristische tonnenartige Anschwellung der Zellulosewandung. Auffallend schöne Bilder beobachtete ich bei den ostindischen und ägyptischen Wollen, bei einigen Mustern von Texas und der von Hanausek¹) näher beschriebenen Caravonicabaumwolle. Auch bei der Nankingwolle konnte ich, entgegen den Angaben von J. v. Wiesner,²) die erwähnte Erscheinung, allerdings bei weitem nicht so prächtig wie bei den vorgenannten Marken, wahrnehmen. Bei gleicher Konzentration des Kupferoxydammoniaks und unter sonst gleichen Umständen waren bei den verschiedenen Provenienzen recht erhebliche Unterschiede in der Raschheit des Quellens und Lösens zu beobachten.

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 4. Makobaumwolle mit deutlich gewellter Cuticula. Wasserpräparat. (Vergr. 300.)

---

¹) Cramer, Vierteljahrsschrift d. Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1857, p. 395.

²) Ch. O'Neill, Calico-Printing, Bleaching and Dyeing, 1862.

³) J. v. Wiesner, Technische Mikroskopie, 1867.

⁴) T. F. Hanausek, Lehrbuch d. technischen Mikroskopie, 1901.

⁵) D. Johannsen, Festschrift d. Technikums f. Textil-Industrie in Reutlingen 1906.

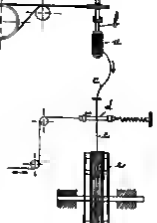
⁶) A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe, 1908.

⁷) F. v. Höhnel, Die Baumwolle, 1893.

¹) T. F. Hanausek, Leipziger Monatschrift für Text.-Ind. 1910, Nr. 7 und Mitteilungen des k. k. Techn. Gewerbemuseums in Wien 1910.

²) J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 1903.

Digitized by Google



Während z. B. die indischen Baumwollen noch in Quellung begriffen waren, zeigten die Nankingbaumwollen nur mehr die aus Cuticular- und Eiweißresten bestehenden Rückstände. Zur genaueren Beobachtung der Quellungserscheinung der letzterwähnten Baumwolle mußte das benützte Kupferoxydammoniak erheblich mit Ammoniak verdünnt werden. Einzelne Fasern jeder Handelsmarke zeigten ein von dem vorbeschriebenen gänzlich abweichendes Verhalten: an einigen Stellen wurde die Cuticula von der stark quellenden Zellulosewandung durchbrochen und letztere drang aus der so entstandenen mehr oder weniger kreisrunden Oeffnung in Form von Halbkugeln heraus. Nach einiger Zeit wurde auch die noch vom Cuticularschlauch umschlossene Zellulose bis auf die im Innern eingeschlossenen protoplasmatischen Stoffe aufgelöst, ohne daß aber hierbei eine Sprengung der Cuticula stattgefunden hätte. Schließlich blieb nur der Cuticularschlauch mit den von ihm umschlossenen Eiweißstoffen ungelöst zurück. Ich habe nur wenig Baumwollsorten des Handels getroffen, welche diese Art der Quellung nicht gezeigt haben, so daß ich annehme, daß sie zu den allgemein vorkommenden gehört. (Fortsetzung folgt.)

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren.

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz. (Fortsetzung.)

Die Donnersmarcksche Kunstseidefabrik in Sydowsaue stellt ihre Kunstfäden wie folgt her: die auf der Spinnspule aufgewickelten Seidefäden werden ohne Vorbehandlung unmittelbar von dieser Spule in einem Arbeitsgange verzwirnt und auf Haspel gewunden, auf denen sie in an sich bekannter Weise nachbehandelt, also gewaschen, gebleicht, gesäuert, getrocknet oder anderen Nachbehandlungen unterworfen werden. Durch diese Bearbeitung werden umfangreiche maschinelle Anlagen und zahlreiche Arbeitskräfte erspart. Durch die Fig. 39 ist eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens dargestellt; a ist die auf der Spindel b aufgesteckte, kleine Spinnspule, d der Fadenführer und e die Haspelvorrichtung, auf die gewunden wird. Die Spule a wird beim Abziehen der Kunstfäden in rasche Drehung versetzt und die Fäden unmittelbar unter Benutzung des hin- und hergehenden Fadenführers d auf Haspel überführt. Die Haspel sind gleich mit den bekannten Zählwerken und selbsttätigen, beim Fadenbruch wirkenden Sperrvorrichtungen versehen, um zum Titrieren genau bestimmte Fadenlängen aufwickeln zu können. Auch durch diesen Arbeitsvorgang wird die Kunstseide vom Augenblick ihres Entstehens durch den Spinnvorgang mit großer Schonung verarbeitet, indem der Faden nach dem Spinnen nur noch ein einziges mal durch Abarbeitung von der Spinnspule auf die Haspel einem Arbeitsvorgange unterworfen wird, während bei den früheren Arbeitsmethoden der Faden dreimal behandelt werden mußte. Auch die Abfälle werden geringer und die Güte der Seide durch den Fortfall mehrerer Arbeitsmaschinen wesentlich verbessert. Die Weiterverarbeitung der fertig gezwirnten Stränge wie Waschen, Bleichen, Trocknen wird auf der Haspel selbst vorgenommen. Man verwendet zu diesem Zwecke wasser- und säurebeständige Vorrichtungen, z. B. mit Blei überzogene Haspelkronen und sorgt dafür, daß den Seidensträngen durch Anwendung von Glasstäben auf den Auflagestellen eine möglichst geringe Berührungsfläche gegeben wird. Es können zu diesem Zweck verstellbare Haspelkronen in Anwendung kommen, welche eine zeitweise Umlegerung der Kunstseide während des Wasch- und Bleichprozesses gestatten und zwar so, daß die Berührungsstellen zwischen den Kunstfäden und den Haspelstäben wechseln. — Die Donnersmarcksche Erfindung umgeht so einerseits das Glasspulenverfahren, das wir eingehend besprochen haben und andererseits das auch schon erwähnte Zentrifugen- oder Spinntopf-Verfahren, das sich in der Praxis dem Spulenspinnverfahren unterlegen gezeigt hat. Bei dieser Spinnvorrichtung wird der frisch erzeugte Faden durch geeignete Führung lotrecht abwärts in einen rasch rotierenden zentrifugenartigen Spinntopf geführt, an dessen Innenwandung er sich unter einer der Umdrehungszahl des Spinntopfes entsprechenden Drehung anlegt. Es legt sich so unmittelbar beim Spinnvorgang Fadenschicht auf Fadenschicht gezwirnter Kunstseide ab. Da der Umdrehungsgeschwindigkeit der Spinntöpfe praktische Grenzen gesetzt sind, die Drehung der Kunstseide aber nicht unter gewisse Beträge sinken darf, hat sich herausgestellt, daß die Spinngeschwindigkeit durch dieses Verfahren sehr beschränkt wurde und daß auf diese Art Seide mit hoher Drehung gar nicht hergestellt werden konnte. Solche Fäden mußten wie beim Spulenspinnverfahren einer Nachzwirnung auf besonderen Maschinen unterworfen werden.

Fig. 39 Haspel-Vorrichtung

Das Drehspinnverfahren, bei welchem die Spinndüse in Drehung versetzt wird, so daß die aus der Düse austretenden Einzelfäden sofort eine Zwirnung im Fällungsbad erhalten, hat sich bis jetzt im Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren keinen praktischen Eingang verschaffen können, weil hier die bezeichneten Nachteile des Spinntopfverfahrens in noch größerem Maße hervortreten und die Apparatur sehr kompliziert ist. Man ist hierbei zwar imstande der Spinndüse eine hohe Geschwindigkeit zu geben, es gelingt jedoch nicht, für den laufenden Meter Faden jede beliebige Drehung zu erzielen, da die Fällflüssigkeit dem Zwirnungsvorgang großen Widerstand entgegensetzt. Da das Fällungsbad zum Zwecke der Fortbewegung des entstehenden Fadens meist auch fließend angewendet werden muß, so wird nach den Donnersmarckschen Angaben auch die Gleichmäßigkeit der Zwirnung gestört. Das Verfahren ermöglicht daher lediglich eine Vorzwirnung und der von der Spule resp. der Haspel kommende Faden muß

Digitized by Google

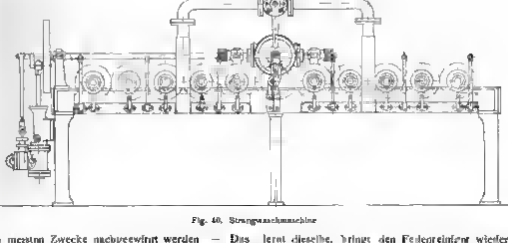


Fig. 40. Strangwaschmaschine

für die meisten Zwecke nachgezwirnt werden. — Das Düsenzwirnverfahren wurde besonders für die Viskosefabrikation in der letzten Zeit sehr verbessert, durch die Vorrichtungen der Kunstseidenfabrik Samuel Courtauld & Co. in London (D. R. P. 236 242) und eignet sich so für Vorzwirnung recht gut.

Durch eine Kombination des Düsenzwirnverfahrens mit dem Spinntopf- oder Zentrifugenspinnverfahren dürfte man zum richtigen Ziele kommen. Der durch die drehbare Düse vorgezwirnte und durch den rotierenden Spinntopf nachgezwirnte Faden müßte — falls er im plastischen Zustande diese Operationen ohne Nachteil durchgehen kann — auf diese Art durch die Spinnmaschine eine vollständige, beliebige und bestimmte Drehung erhalten.

Das Titrieren der Kunstseide geschieht genau wie bei der natürlichen Seide und im Großbetrieb kommen meist die bekannten Titriermaschinen von Dr. Lehner in Anwendung.

Die in der Spinnerei gewonnenen Fädchen bilden durch die Weiterverarbeitung und besonders durch das Zwirnen dicke Stellen und Knoten im Zwirnfaden, die aus der in Strangform gebrachten Seide entfernt werden müssen. Dieses Strangputzen geschieht durch Handarbeit. Es können aber zur Ausführung dieser Fadenreinigung auch Strangputz-Kontrollmaschinen verwendet werden; hierbei wird der Faden über einen Fadenreiniger geführt, der keine Unreinigkeiten passieren läßt. Kommt ein Knoten, eine dickere Stelle oder eine Unreinigkeit im Faden an, so hebt dieselbe den Fadenreiniger und stellt die Abzugsspindel ab. Der Arbeiter wird auf die betreffende Unreinigkeit aufmerksam, entfernt dieselbe, bringt den Fadenreiniger wieder in die horizontale Arbeitsstellung und veranlaßt so das Wiederanlaufen der Abzugspindel. Die Maschine ist für verschiedene Fadendicken einstellbar.

Um den Seidensträhnen einen bestimmten Griff und richtige Weichheit zu geben, werden die Strähne mittels eines feststehenden Holzes oder mit der Hand unter Zugspannung leer gewunden und diese Manipulation bei mehrmaligem Versetzen des Strahnes wiederholt. Es sind auch schon Maschinen hergestellt worden, welche diese Arbeit selbsttätig bewirken; diese Maschinen sind mit Walzenpaaren versehen, welche den Strahn unter Zug drehen und wenden. — Auch Ausstreckmaschinen kommen für diese Arbeit in Verwendung; der Strang wird über ein Walzenpaar gelegt, dann dreht sich die obere Walze langsam unter Mitnahme des Strahnes, während die auf einem Fallbrett gelagerte untere Walze durch Daumen des unteren Armes gehoben wird und mit freiem Fall den Garn stark anschlägt. Obschon die Stärke des Schlages regulierbar ist, eignen sich diese Maschinen weniger für Kunstseide und haben meist nur für Baumwollgarne Verwendung gefunden. In fast allen Kunstseidefabriken wird das Ausstrecken von Hand besorgt und der Faden erhält hierdurch eine vorzügliche Lage und Griff. — Besser haben sich in der Kunst-Textil-Fabrikation die Strangwaschmaschinen nach Fig. 40 bewährt; die Strähne werden auf Porzellanwalzen gehängt und durch diese gedreht, während das durch kupferne Spritzrohre unter Druck zugeführte Waschwasser oder Behandlungsbad auf den vorbeigehenden Strang einwirkt.

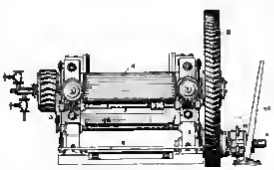
(Schluß folgt.)

Maschinen zum Mischen und Mahlen von Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

I. Das Mischen.

Da der Rohkautschuk bei Erwärmung weich und plastisch, bei Abkühlung hart und spröde wird, können Gebrauchsgegenstände mit wenigen Ausnahmen aus Rohkautschuk nicht hergestellt werden, es ist vielmehr erforderlich, daß dem Kautschuk durch die Vulkanisation die Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen genommen wird. Dieses wird dadurch erreicht, daß man den Kautschuk mit Schwefel zusammenbringt und eine Zeit lang auf etwa 125° C erhitzt, oder ihn mit einer Flüssigkeit bestreicht, die leicht Schwefel abgibt, z. B. Chlorschwefel; ersteres bezeichnet man als Heißvulkanisation, letzteres als Kaltvulkanisation. Da der Grad der Vulkanisation, beziehungsweise die Härte des vulkanisierten Kautschuks von der aufgenommenen Schwefelmenge abhängt, muß dafür gesorgt werden, daß der Schwefel in der Kautschukmasse gleichmäßig verteilt ist; die Arbeit zur Erreichung dieser Verteilung nennt man das Mischen des Kautschuks. Außer der nötigen Schwefelmenge werden noch andere



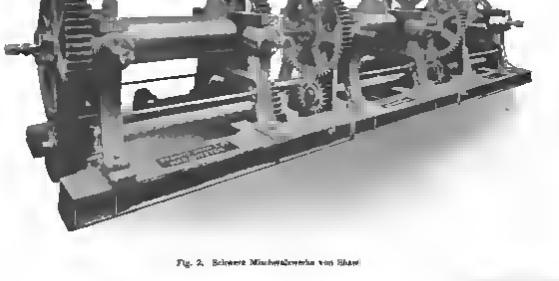


Fig. 1. Mischwalzwerk mit zwei Walzen

Stoffe dem Kautschuk beigemischt, die sogenannten Füllstoffe; es handelt sich hierbei um die verschiedenen organischen und anorganischen Stoffe, z. B. Kautschukersatzstoffe, Altmaterial, Mineralien, Öle usw., von denen hier auch nicht annähernd eine nur einigermaßen vollständige Uebersicht gegeben werden kann. Die Ansicht, daß diese Füllstoffe nur zu dem Zwecke angewandt werden, um diese Masse auf Kosten ihrer Qualität zu verbilligen und den Fabrikationsgewinn zu erhöhen, ist zwar allgemein verbreitet, sie ist aber trotzdem sehr irrig. Die Kautschukgegenstände müssen die verschiedensten Beanspruchungen aushalten und demgemäß in ihren Eigenschaften sehr von einander abweichen. Es ist daher selbstverständlich, daß man ein und demselben Rohmaterial ganz verschiedene Zusätze geben muß, um gerade die gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Eine Platte, die hohem Druck widerstehen muß, kann unmöglich dieselbe Zusammensetzung besitzen wie ein hochelastisches Zugband. Diese geeignete Mischung zu treffen, erfordert naturgemäß große Erfahrung und genaue Kenntnis der verschiedenen Materialien und bildet eine der Hauptschwierigkeiten der Kautschukwarenfabrikation. Es muß daher geradezu als Unfug bezeichnet werden, wenn Laien in Lieferungsbestimmungen vorschreiben, daß der betr. Gegenstand z. B. aus reinem Parakautschuk hergestellt sein soll, ganz abgesehen davon, daß der angelegte Preis dies überhaupt nicht gestattet. Daß viele Füllstoffe den Preis der Masse erniedrigen, ist klar; nicht weniger werden aber auch aus fabrikatorischen Gründen angewendet, z. B. um die Vulkanisationsdauer zu verkürzen oder zu verlängern usw. Zum Mischen benutzt man Walzwerke, wie die Fig. 1 zeigt. In einem kräftigen Gestell sind horizontal nebeneinander zwei Walzen 1 gelagert, deren Abstand von einander regelbar ist. Meist sind die Lager der hinteren Walze fest, während die der vorderen durch Stellspindeln 2 verschoben werden können. Zum Drehen der Spindeln 2 wird vielfach eine aus Schneckenrädern 3 und Schnecken 4 auf einer gemeinsamen Welle 5 mit Handrad 6 bestehende Stelleinrichtung vorgesehen, die eine völlig gleichmäßige Verschiebung beider Lager ermöglicht. Eine Kupplung 7 auf der Welle 5 gestattet indessen auch eine ungleiche Verschiebung, was bei ungleichmäßiger Abnutzung der Lager nötig ist. Die Walzen, welche hohl und mit Zuleitungen für Kühlwasser und Heizdampf versehen sind, tragen auf dem einen Zapfen Kuppelräder, meist mit winkelförmigen Zähnen, auf dem zweiten Zapfen der Hinterwalze sitzt ein Antriebsstirnrad 8, das mit einem auf der Hauptwelle 9 sitzenden Rade kämmt. Das Ein- und Ausrücken der Maschine erfolgt mittels einer durch den Handhebel 10 zu bewegenden Kupplung 11. Da beim Arbeiten an dieser Maschine eine geringe Unachtsamkeit schwere Unglücksfälle verursachen kann, werden allgemein Ausrückvorrichtungen vorgesehen, die ein schnelles Anhalten bewirken und selbst dann in Wirksamkeit gesetzt werden können, wenn beide Hände des Arbeiters von der Walze erfaßt sind. Eine der zahlreichen Ausführungen solcher Einrichtungen zeigt die Figur 1. Das Trittbrett 12 hängt an Seilen 13, die an Armen an einer Welle angreifen, welche einen auf die gezahnte Scheibe 14 der Kupplung wirkenden Hebel trägt. Tritt man das Brett 12 herab, dann wird der erwähnte Hebel mit der Scheibe 14 in Eingriff gebracht, wodurch sich die Kupplung ausrückt. Die Arbeit des

Fig. 2. Schweres Mischwalzwerk von Shaw

Mischens wird in der Weise ausgeführt, daß der Arbeiter zunächst den Kautschuk zwischen die Walzen gibt, die in der Regel verschieden schnell umlaufen und ein Fell anwalzt, das die vordere Walze in bestimmter Dicke umgibt. Hierauf werden die verschiedenen Füllstoffe portionsweise auf den Kautschuk gestreut und durch Streifen, die seitlich von dem Kautschukfell abgeschnitten und in den Walzenmund gebracht werden, bedeckt. So kommen immer neue Teile des Kautschuks mit den Füllstoffen in Berührung, so daß allmählich die aufgegebene Menge von dem Kautschuk aufgenommen wird. Zwischen den Walzen hindurchfallende Stücke sammeln sich in dem Behälter 15 und werden wieder auf die Walze gegeben. Schließlich erhält man eine Masse, welche die Stoffe in möglichst gleichmäßiger Verteilung enthält. Das Resultat hängt sehr von der Geschicklichkeit und Uebung des Arbeiters ab, noch dazu, da fast jede Mischung ihre besondere Behandlung erfordert, so muß beispielsweise die Erhitzung der Masse eine ganz bestimmte sein, bei einigen Mischungen muß die Walze stark gekühlt, bei anderen mehr oder weniger geheizt werden. In der Masse vorhandene größere Stücke können später die unangenehmsten Folgen haben, so kann z. B. ein solches in einer dünnen Auskleidung eines Schlauches zu liegen kommen, wird dort durch die hindurchfließende Flüssigkeit in kurzer Zeit ausgewaschen, und dieser ist damit ein Weg zur Zerstörung der Einlagen und des ganzen Schlauches geboten. Wegen der erwähnten Schwierigkeiten sind nicht selten zwei nacheinander gemischte Portionen gleicher Zusammensetzung von einander verschieden. — Um nun auch bei großen Mengen stets gleiche Qualität zu erhalten, ist man dazu übergegangen, die Größe der Mischwalzen zu steigern. Bei einer solchen schweren Maschine, welche in Fig. 2 dargestellt ist, ordnet man meist besonderen Antrieb für jede Walze an, indem man eine Zwischenwelle unter dem Walzwerk entlang führt, die das Antriebsrad für die eine Walze trägt, während die zweite ihren Antrieb direkt von der Hauptwelle erhält. Solche Maschinen werden mit Walzen von etwa 500 mm Durchmesser bei einer Länge von 1500 mm gebaut. Je größer die Maschinen werden, desto leichter liegt die Gefahr vor, daß ungeschickte Arbeit, zusammengeballte Stücke usw. Brüche der Walzengestelle oder anderer Teile herbeiführen; man versieht demgemäß diese Maschinen mit besonderen Sicherungen, indem zwischen Stellspindel und Walzenlager Federn eingeschaltet werden, die bei übermäßigen Widerständen zwischen den Walzen brechen, so daß die bewegliche Walze genügend nachgeben kann. Damit hierdurch keine größeren Betriebsstörungen verursacht werden, ist besonders dafür gesorgt, daß die Sicherungen schnell entfernt und durch neue ersetzt werden können. Aus diesem Grunde sind beispielsweise bei einer Konstruktion von Soyer (französisches Patent Nr. 355892) die Federn außerhalb des Walzengestelles angeordnet und wirken auf die Lage der hinteren Walze, so daß der Ersatz einer gebrochenen Feder sehr einfach ist und die an der vorderen Walze vorgesehene Stellvorrichtung überhaupt unberührt bleibt.

Fig. 3. Dreiwalzenmaschine von Wiehe.

Fig. 2. Mischwalzwerk von Obermaier

Das zwischen den Walzen nach unten fallende Material muß natürlich wieder nach oben befördert werden. Um die hiermit verbundene Arbeit zu sparen, sieht Wethinson (amerikanisches Patent Nr. 525638) eine dritte Walze vor, die in der Mitte unter den beiden üblichen Walzen gelagert ist und sich in gleichem Sinne wie die hintere Walze dreht. Hierdurch wird das zwischen den oberen Walzen hindurchgetretene Material wenigstens zum größten Teil zurückgehalten. Ebenfalls drei Walzen weist die Maschine von Wiehe auf (britisches Patent 3710 v. J. 1899), von der Fig. 3 einen Vertikalschnitt zeigt.

Hier liegen zwei Walzen 1 und 2 ziemlich weit von einander entfernt übereinander und eine dritte Walze 3 ist vor ihnen angebracht. Das zu verarbeitende Material wird zwischen die beiden oberen Walzen gegeben und gelangt sodann zwischen Walze 2 und 3 nach vorn. Es wird somit zweimal geknetet, also die gleiche Wirkung erreicht, als ob zwei Walzwerke hintereinander benutzt werden; die Dauer des Mischens dürfte hierdurch nicht unerheblich verringert werden. Anstatt die Walzen gemäß Fig. 3 zu lagern, kann man auch die Walze 3 mit Walze 1 in einer Horizontalebene anordnen und Walze 2 der Walze 1 soweit nähern, daß beide zusammenarbeiten. Noch besser ist es, wenn die Walze 3 schräg oberhalb der Walze 1 sich befindet.

In gänzlich anderer Weise sucht Obermeier (amerikanisches Patent Nr. 827936) die Wirkung der Mischwalze zu steigern, indem er besonders gestaltete Walzen verwendet (vgl. Fig. 4). Die Walzen 1 und 2 liegen horizontal nebeneinander und sind abwechselnd mit ringförmigen Vorsprüngen und Vertiefungen versehen, die derart angeordnet sind, daß die Vorsprünge der einen Walze in die Vertiefungen der anderen greifen. Während bei glatten Walzen an allen Punkten im Walzenmund die Reibwirkung infolge der verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten beider Walzen die gleiche ist, ist sie bei der vorliegenden Ausbildung längs der Walze verschieden, da die Umfangsgeschwindigkeit auf den Vorsprüngen größer ist als in den Vertiefungen. Hierzu kommt noch, daß die Oberfläche der Walzen ganz erheblich vergrößert wird. Demgemäß ist die Leistung der Maschine eine wesentlich größere. Der Walzengestalt angepaßte Schaber 3 und 4 streichen die anhaftenden Massen ab, jedoch ist der Schaber 4 schwingbar gelagert und kann von der Walze 2 entfernt werden, so daß der Kautschuk diese Walze in der üblichen Weise vollständig umgeben kann. Wie bei der Walze nach Fig. 2 ist auch hier ein besonderer Zahnradantrieb für jede Walze vorgesehen.

Google

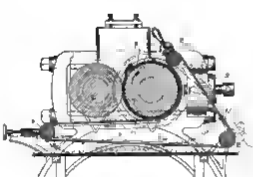


Fig. 5. Förderbandanordnung von Davis.

Die Aufgabe, die Arbeit der Mischwalzwerke zu verbessern und die Kosten des Mischens zu verringern, suchte man aber noch durch Anordnung von Zuführungsvorrichtungen für das Material zu lösen, welche dem Arbeiter einen Teil seiner Arbeit abnehmen.

Bei der Einrichtung von Davis (D. R. P. 86297 und amerikanische Patentschr. 530157) ist, wie aus der Schnittfigur 5 ersichtlich ist, unterhalb der Walzen 1 und 2 ein endloses Förderband 3 angeordnet, das über 3 Rollen 4, 5, 6 geführt ist und sich gegen die Vorderwalze 1 legt, so daß es von dieser mitgenommen wird. Das zwischen die Walzen hindurchfallende Material gelangt bei dieser Einrichtung auf das Förderband 3 und wird von diesem wieder nach oben gebracht. Schon auf dem Wege dorthin kommt es mit dem die Walze 1 umgebenden Kautschuk 7 in Berührung, so daß hier bereits ein Teil der Füllstoffe von dem Kautschuk aufgenommen wird. Ueber der oberen Führungsrolle 4 ist eine Bürste 8 vorgesehen, die etwa an dem Band 3 anhaftendes Material abstreift. Damit der Kautschuk leicht zwischen die Walzen gegeben und in der üblichen Weise abgeschnitten werden kann, ist die Rolle 4 in zwei Hebeln 9 gelagert, die nach unten gedreht werden können, so daß das Band 3 die in Figur 5 mit gestrichelten Linien angedeutete Stellung einnimmt. Dies ist dadurch möglich, daß nur die Führungsrolle 5 am Walzengestell festgelagert ist, während Rolle 6 sich in verschiebbaren Lagern dreht, die unter Federwirkung stehen. Demgemäß kann sich das Band auch der Stärke der die Walze 1 umgebenden Schicht anpassen. Damit der Kautschuk nicht über die Enden der Walze hinaustreten kann, ist Walze 1 an jedem Ende mit einem zweiteiligen Ringe 10 ausgerüstet; eine seitliche Verschiebung des Bandes 3 wird durch eine Rippe 11 verhindert, die in Nuten der Führungsrollen paßt. Die beschriebene Anordnung des Führungsbandes ist der früheren (vgl. britische Patentschr. 3320 v. J. 1887), bei der das Band sich gegen die Hinterwalze legte, vorzuziehen, denn bei letzterer Anordnung wirkt das Band nur als Förderorgan, bei ersterer auch noch als Anpreßmittel.

John H. Pearne will das Hindurchfallen von Material zwischen den Walzen gänzlich verhindern und bringt es deshalb automatisch nur in solchen kleinen Portionen auf den Kautschuk, daß dieser es vollständig aufnimmt. Hierzu dient die in Figur 6 veranschaulichte Einrichtung (amerikanische Patentschr. 690374, britische Patentschr. 6859 v. J. 1902 und französische Patentschr. 319994). Ueber dem Walzenmund ist ein Behälter 1 vorgesehen, der die Füllstoffe aufnimmt. Diese werden durch zwei Schnecken 2, deren Schaufeln nach entgegengesetzten Seiten gerichtet sind, gut durcheinander gemengt und können nur durch einen Schlitz aus dem Behälter herausfallen, der durch einen Schieber verschlossen werden kann. Durch ein Hebelgestänge, das die Kurbelscheibe 3 bewegt, wird nun der Schieber periodisch hin und her verschoben, so daß jedes Mal eine gewisse Menge aus dem Behälter 1 heraus und in den Walzenmund fällt. Das Stoffquantum und die Zeit zwischen jeder Zuführung soll so abgepaßt werden, daß eine völlige Aufnahme durch den Kautschuk erfolgt und nichts verloren geht. Zur Zuführung von Flüssigkeiten ist ein Zylinder 4 angeordnet, in dem sich der unter Federdruck stehende Kolben 5 bewegt. Aus Rohr 6 tritt die Flüssigkeit durch Ventil 7 hindurch in den Zylinder hinein; das Ableitungsrohr 8 mit Ventil 9 ist über die Vorderwalze geführt und mit seitlichen Oeffnungen versehen. Die Ventile 7 und 9 sind nun so miteinander gekuppelt, daß nur eine von beiden geöffnet werden kann, das andere dagegen geschlossen ist. Ist Ventil 7 geöffnet und demgemäß Ventil 9 geschlossen, dann tritt Flüssigkeit in den Zylinder 4 ein und hebt den Kolben; bei umgekehrter Stellung der Ventile fließt der Inhalt des Zylinders durch Rohr 8 ab, da der Kolben 5 durch eine Feder abwärts bewegt wird. Es ist daher nur möglich, eine bestimmte Flüssigkeitsmenge auf die Walzen zu lassen.

Fig. 6. Zuführungsvorrichtung von Pearne.

(Schluß folgt.)

Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzstoffe.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin.

Die einschlägige Patentliteratur des In- und Auslandes läßt eine stattliche Anzahl von Vorschlägen erkennen, die sich auf die Herstellung von Ersatzstoffen für den seiner Eigenschaften in der Technik und Industrie wegen geschätzten, im Preise jedoch hochstehenden Kautschuk und die Guttapercha beziehen.

In erster Linie erkennen wir bei Betrachtung der hierauf gerichteten Verfahren das Bestreben, die beiden genannten Produkte durch Zumischung verschiedener Stoffe zu verbilligen, ohne ihre guten Eigenschaften zu vermindern bzw. zu schwächen.

So vereinigt Alfred Henry Huth in London den Kautschuk oder die Guttapercha mit Stoffen

Digitized by Google

wie Kaurigummi, Harz, Bernstein, Kolophonium, Ammoniakgummi, Kopallack, Sandarak, Mastix und ähnlichen Harzen, ev. auch mit Erdwachs, Paraffin und dergleichen in solchen bestimmten Verhältnissen, daß der Schmelzpunkt der Mischung der Temperatur gleich ist, der der Kautschuk oder die elastische Substanz, der dieses Gemenge zugesetzt werden soll, bei der Fabrikation der Waren oder beim Vulkanisieren ausgesetzt werden sollen (D. R. Patent Nr. 29030).

Den Gummiextrakt der Ceratonia siliqua verarbeitet **Peter Cameron Douglas Castle** (britisches Patent Nr. 19130/1895) mit Kautschuk, Guttapercha oder Zelluloid.

John Cooper in London vulkanisierte ein Gemisch von Kautschuk, Guttapercha, Magnesiumkarbonat, Schwefelantimon und Schellack (britisches Patent Nr. 17387/1896).

F. H. Smith und Char. Macintosh & Co. Lim. in Manchester verleiben dem Kautschuk Zellulose (Viskose) ein (britisches Patent Nr. 26695/1896).

Um aus Viskose und Kautschuk **homogene** Mischungen zu erhalten, gingen später **Dr. C. O. Weber in Manchester und C. A. Cohens in Glasgow** so vor, daß sie konzentrierte Viskoselösungen zunächst mit solchen Stoffen, die sich mit Kautschuk mischen (wie flüssige, zähflüssige, halbfeste oder plastische Kohlenwasserstoffe, fette Öle in rohem, gekochtem, geblasenem oder geschwefeltem Zustande, tierische und vegetabilische Fette, Cholesterin, Stearinpech, weiche Harze wie Pontianak oder die bei der Reinigung von Guttapercha erhältlichen harzähnlichen Substanzen, Terpene, ätherische Öle oder Balsame) emulgieren und ev. vor der Mischung mit dem Kautschuk lagern und einem Waschprozeß aussetzen (D. R. Patent Nr. 138511).

Bimssteinpulver und Kautschuk oder Guttapercha mischen **E. Garnier und S. James Peacott in London** innig miteinander (britisches Patent Nr. 11168/1897).

Guttapercha oder Kautschuk oder Mischungen beider kocht **Robert Hutchison in Cowlairs (Schottland)** mit Wollcholesterin oder dergl. und Alkali (Lanichol) (amerikanisches Patent Nr. 518817, britisches Patent Nr. 12066/1893 und Nr. 16664/1894).

Kautschuk, Schwefel und fein gepulvertes natürliches Bleisulfid mischt **Carl V. Petersen in Joplin (Miss.)** und gewinnt so einen dem Kautschuk an Gewicht, Schwärze und Glanz übertreffenden Ersatzstoff (amerikanisches Patent Nr. 584959).

Reinem (Pará-)Gummi fügt **Joseph Charles Petmecky in Austin (Texas)** in Schwefelkohlenstoff gelösten leicht vulkanisierten Kautschuk und Fasern hinzu und mischt alles innig durch (amerikanisches Patent Nr. 626092).

Das Verfahren der Firma **Siemens & Halske A.-G. in Berlin** zur Erzeugung von Guttaperchaimitationen besteht darin, den Kautschuk mit einer geeigneten Harzseife innig zu mischen (französisches Patent Nr. 307745).

Nach dem Vorschlage der **Frau Rosa Pozlitschky und Florie Wüste in Wien** bringt man zerfasertes Leder sowie in dem Wurzelsaft der Landolphia-Pflanze oder in einer Lösung von Kautschuk in Öl gekochte Korkstückchen nebst Kautschukstückchen und Asbest in eine Kautschuk-Leinöllösung ein, mischt das Ganze innig, formt die erhaltene Masse in üblicher Weise und vulkanisiert sie (D. R. Patent Nr. 125316, Schweizer Patent Nr. 5470, britisches Patent Nr. 6959/1901). Es entsteht ein Kautschukersatzmittel von großer Elastizität und Widerstandsfähigkeit.

Kautschuk und unlöslich gemachter Leim sind die in dem Verfahren **Eugen Hoeninger und Rudolf Liebls in Wien** zur Erzeugung von Kunstkautschuk (amerikanisches Patent Nr. 656191, britisches Patent Nr. 20243/1895) in erster Linie verwendeten Substanzen.

Die Erfindung von **Edmond Garnier und Anthony Raymond in London** besteht darin, Gummi oder gummiähnliche Produkte zu erzeugen, die Vulkanisation zu vermeiden und nach Wunsch farbigere Produkte zu erzielen. Sie gehen daher wie folgt vor:

Moos wird völlig getrocknet, mit einer Benzolgummi- (Tragant oder Harz) Lösung vermischt und zur Trockne verdampft. Dann gibt man ein Gemisch von gemahlener Schlemmkreide, Baryt, Kalk, oxydiertes Öl, Gummi und die gleiche Menge gelöster Guttapercha zu und läßt das Ganze durch Mischwalzen gehen (D. R. Patent Nr. 104436).

Nach den Beobachtungen von **Dr. Charles Répin in Paris** soll mit Hilfe des aus dem Samen des Ölfirnisbaumes (Elaeococca Vernicia oder Dryandra cordata) gewonnenen Ölfirnisbaumöls oder Tungöls ein künstlicher, zur Mischung mit gewöhnlichem Kautschuk oder Guttapercha usw. geeigneter Kautschuk gewonnen werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man das Tungöl ev. ein Gemisch mit einem anderen Öl oder Kohlenwasserstoff allmählich auf 250° C und bringt es dadurch zum Erstarren, pulverisiert es und mischt es mit Kautschuk oder Guttapercha. Der so erhaltene Kautschuk ist nicht klebrig und schmierig, sondern fest und elastisch, von heller Farbe, leichter als Wasser und kann sehr stark ohne Veränderung erhitzt werden (D. R. Patent Nr. 106707, amerikanisches Patent Nr. 632026, britisches Patent Nr. 12307/1898).

Von natürlichem Gummi geht **Gustave Verbeeckmoes in Paris** aus und macht diesen mit einer aus etwa 6% konzentrierter Sodalauge, 6% Ölsäure und 89% rohem St. Champöl (Destillationsprodukt aus bei Ain in Frankreich vorkommenden bituminösen Stellen) bestehenden Masse. Außerdem fügt er eine Masse zu, die aus etwa 40% in heißem Wasser gelöster Gelatine, 25% Glyzerin, 3% Kalkphosphat, 1% Tanninlösung und 6% Erdpech (Bitumen) entstanden ist. Aus dem Gemisch der drei Massen walzt man Platten, die wie natürlicher Gummi Farbstoffe und Füllmittel aufnehmen. Das geschilderte Verfahren bildet den Gegenstand des D. R. Patentes Nr. 113638.

Aus Wachs, Gummilack, Teer, Harz, Bitumen, Magnesiumkarbonat und Kautschukabfällen gewinnt **H. Charles Bouet** einen Kunstkautschuk (französisches Patent Nr. 347943).

Aus Rohgummilösung, Gummi arabicum, Schwefel, Benzin, Federn und Kreide gewinnt **Otto A. Berler in Philadelphia** ein Produkt, das dem Kautschuk ähnlich ist, aber eine größere Härte und Widerstandsfähigkeit aufweist (amerikanisches Patent Nr. 708003).

Gummi (rein) oder Kautschuk, flüssiges Ammoniak und Schwefel mischt und erhitzt **Emile Foret in Gier (Frankreich)**; es bildet sich ein schwammförmiger, widerstandsfähiger Kautschukersatz (amerikanisches Patent Nr. 963806, britisches Patent Nr. 16663/1909).

Alten Kautschuk oder Kautschukabfälle verarbeitet ferner **Carl Adolph Rosen Steenstrup in Kopenhagen** in der Weise auf einen, zu Isolier

Digitized by Google

zwecken besonders brauchbaren Kautschukersatz, daß er die genannten Stoffe in trocknenden Ölen löst und die Lösung unter Rühren und beständigem Durchleiten von Luft stark erhitzt (D. R. Patent Nr. 126969, österr. Patent Nr. 5458, britisches Patent Nr. 17475/1900).

Kautschuk, Reismehl und Schellack oder Asphalt verarbeitet Max Fischbach in Hamburg unter Zusatz von Löse- und Füllmitteln zu einer homogenen Masse, setzt ihr eine wässerige Agar-Agarlösung zu und vulkanisiert das Ganze nach dem Verdunsten der Lösungsmittel (D. R.-Patent Nr. 146857). Es resultiert dabei ein der Guttapercha in ihren wesentlichen Eigenschaften gleichendes Produkt.

A. Littlini vereinigt Balata oder Kautschuk, Leder oder Baumwollabfälle, Glyzerin, Benzin, Terpentin und ev. Kasein, Dextrin oder Leim (französisches Patent Nr. 393801).

Ein Gemisch von Kork und Kautschuk verarbeitet J. J. Pearson in New York (britisches Patent Nr. 4958/1900). Analog ist das ältere Verfahren von H. Mechan und B. Bohinen in Manchester (britisches Patent Nr. 26107/1897).

Eigenschaften, die denen des Kautschuks sehr gleichen, besitzen die Isoliermassen für elektrische Zwecke, die nach der Erfindung der Firma Siemens & Halske A.-G. in Berlin durch Vulkanisieren der ev. mit Kautschuk oder Guttapercha gemischten Harzen oder polymerisierten Salze entstehen (D. R. Patent Nr. 147688).

Setzt man einer Kautschuklösung spinnfähige Pflanzenfasern zu und trocknet die entstehende Masse bei mäßiger Temperatur, so resultiert eine zu Platten auswalzbare und vulkanisierbare Masse (Louis Stein in Eschwege, D. R.-Patent Nr. 177064).

Albert Charles Blercier in Paris erweicht reinen Gummi und verleibt ihm Zink- und Magnesiumoxyd ein und vulkanisiert das Gemisch (amerikanisches Patent Nr. 713736, britisches Patent Nr. 18964/1901).

Conrad Martin in London vulkanisiert ein Gemisch von Gummi, Metallpulver und Schwefel (britisches Patent Nr. 16091/1905).

Den Mineral Georgeit mischt William F. Hogan in Boston mit Kautschuk und es resultiert eine widerstandsfähige und dabei elastische Masse (amerikanisches Patent Nr. 765973).

Als Füllmittel für Kautschuk und ähnliche Verwendungszwecke soll die Masse dienen, die nach dem Vorschlage von Dr. Fritz Steinitzer in Arbon (Schweiz) durch Behandeln von chinesischem Holzöl mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,597—1,759 in der Kälte gewonnen wird (D. R. Patent Nr. 200746).

Alle Eigenschaften des Kautschuks soll das Gemisch des Bitumens aus rohem (Asphalt-)Petroleum, das eine schwarze wachsartige Masse darstellt, mit Kautschuk oder Harzseife aufweisen (Ebenezer W. Stern in Philadelphia, amerikanisches Patent Nr. 875298).

Aus Kautschuk, Graphit und anderen indifferenten Substanzen und Schwefel (in einer zur Gewinnung des Produktes $C_{10}H_{11}S_1$ genügenden Menge) stellt Meyer Wildermann in London ein zum Teil auch gegen Chlor beständigen Ebonit her (britisches Patent Nr. 18269/1908 und 12424/1909).

Durch Hinzufügen von hartem Bitumen in pulverisierter Form steigert Jerome Smith in Chicago (britisches Patent Nr. 1207/1910) die schlechte Leitfähigkeit des Kautschuks für Hitze und Elektrizität.

Als wasserfest, dauernd plastisch und dehnbar erweist sich die Masse, die man aus Asbestfasern und Kautschukzement (Lösung von Kautschuk in Naphtha) herstellen kann (Edward F. White, amerikanisches Patent Nr. 864277).

Mit „Kautschukasphalt" wird eine Masse bezeichnet, die sich zur Pflasterung von Fahrdämmen, zum Belegen von Bürgersteigen, Terrassen, der Boden von Kellern, Ställen, Lawn-Tennisplätzen usw. eignet. Diese Masse wird dadurch erhalten (Dr. Charles de Condamberg in Nizza, D. R. Patent Nr. 116126, österr. Patent Nr. 2332), daß man Kautschuk gelöst in Terpentinöl, Benzin, Petroleum oder dergl. vermahlenem Asphalt beimischt. Es soll dann das den Kautschuk in Lösung haltende Lösungsmittel auf das in dem Asphalt befindliche Bitumen lösend bezw. erweichend wirken und den Kautschuk auf diese Weise in der Masse gut verteilen. Die Masse wird nach etwa halbstündigem Stehenlassen in gleichmäßiger Schicht auf einem gut getrockneten Kalk- oder Zementbeton ausgebreitet und dann durch Stampfen verdichtet.

Ebenfalls Asphalt verwendet Orlando O. Beck in Chicago und verarbeitet diesen mit Gummi, Öl und Zucker (amerikanisches Patent Nr. 969458).

Ferner hat man mit mehr oder weniger Erfolg Pflanzenmilchen und Harze verschiedener Art auf Kautschuk- und Guttaperchasurrogate verarbeitet.

Den geronnenen Milchsaft von Tabernaemontana crassa verarbeitet William James Arden in London auf eine kautschukartige Masse, indem er ihn mit gereinigter, von Öl und flüchtigen Stoffen befreiter Rhea- oder Chinagrasfaser innig mischt, das Ganze bei erhöhter Temperatur (150—250°) trocknet, mit Schwefel oder Sauerstoff abgebenden Stoffen (z. B. Kaliumpermanganat) bis zur Vernichtung der faserigen Struktur walzt und schließlich einem Dampfdruck von 3 Atmosphären aussetzt (D. R. Patent Nr. 127516, österr. Patent Nr. 4919, amerikanisches Patent Nr. 655169 und 667191).

Teile der Pflanzen aus den Familien Chrysothamnus oder Bigelovia extrahieren Francis E. Ellis und Albert V. Werner in Carson City (Nevada) mit Hilfe eines Kohlenwasserstoffs oder von Schwefelkohlenstoff, destillieren das letztere ab und waschen endlich das einen Kautschukersatz darstellende Residuum (amerikanisches Patent Nr. 685038).

Die Gummisubstanz der Pflanze Picradenia floribunda utilis gibt mit Schwefel oder Schwefelverbindungen erhitzt nach Angabe der amerikanischen Patentschriften Nr. 752951, 752952 und 752988 (Richard A. Leigh in Denver [Col.]) eine kautschukähnliche Masse.

Prampolini endlich erhitzt den Extrakt von Synanthereas Mexicanas (Yule, Copalin, Yerba del Negro, Guayule, Jiguhite oder Hule) mit Schwefel oder Schwefel enthaltenden Materialien und will so einen (vulkanisierten) Gummi erzielen (französisches Patent Nr. 325773, amerikanisches Patent Nr. 702678, britisches Patent Nr. 6972/1900 und 20910/1902).

Das Guttaperchaersatzmittel Ernst Moorlein in Paris (D. R. Patent Nr. 13332) beruht auf einer auf offenem Feuer gewonnenen Abkochung der Birkenrinde, die eingedampft eine schwarze, flüssige, an der Luft rasch fest und sehr dicht werdende Masse ergibt. Sie soll nicht so leicht Risse wie die Guttapercha an der Luft bekommen und der ersteren beigemischt

Digitized by Google

ihre Eigenschaften verleihen, ist ein sehr guter Nichtleiter und kann auch mit Kautschuk gemischt werden.

Maximilian Zingler in **London** stellte künstliche Guttapercha nach Vorschrift des **D. R. Patentes Nr. 10919** in folgender Weise her.

Man bringt etwa 50 kg zerkleinerten Copalgummi und 7,5–15 kg Schwefelblüte in einen mit Rührwerk versehenen, eisernen Behälter, fügt die doppelte Menge oder noch mehr Terpentin oder 55–66 Liter Petroleum hinzu, rührt um und erhitzt auf 111–150°. Nach dem Rühren bis zur völligen Auflösung ist das Gemisch völlig flüssig und enthält keine zähen oder faserigen Teile. Für besondere Zwecke (Isolieren von unterseeischen Telegraphenleitungen) ersetzt man den Schwefel durch Eiweiß (Kasein) und kocht dann 10–12 Stunden lang.

Dann läßt man auf 38° abkühlen und bringt die Masse mit einer ammoniakalischen Kaseinlösung (2–3 bis 6 kg Kasein) zusammen, setzt Alkohol (ev. auch Holzgeist) hinzu, läßt 2 Stunden stehen, entfernt die an der Oberfläche schwimmenden Massen und verdampft den Alkohol (und Holzgeist), worauf man das Produkt aufspeichert.

Hartgummiähnlich ist das Produkt (**Ambroin**), das nach **Franz Gustav Kleinsteuber** in **Frininde** (S. W.) durch Mischen und Eindampfen ätherischer Lösungen von Kopalsorten, Trocknen, Mahlen und Versetzen mit einem Quantum vegetabilischer Fasern erzielt wird (**D. R. Patent Nr. 84065, britisches Patent Nr. 14334/1895**). Man kann auch die Lösung mit den Fasern mischen und dann erst trocknen. In beiden Fällen wird die Masse für die Weiterverarbeitung geschmolzen, in Formen gepreßt und unter Druck erkalten gelassen. Später behandelte der genannte Erfinder zwecks Ersparnis an ätherischen Lösungsmitteln die Copalsorten direkt oder auch nach vorheriger scharfer Trocknung mit Alkohol und löste nur die bei dieser Behandlung verbleibenden Rückstände mit den ätherischen Lösungsmitteln, worauf er die alkoholischen und ätherischen Lösungen miteinander mischte (**D. R. Patent Nr. 87673**). Weiterhin ersetzte er die vegetabilischen Fasern ganz oder teilweise durch Asbestfasern.

Gummiharz (Kaurigummi), Phenol und Colzaöl vereinigt **Arthur Smith** in **Brockley** (**Kent**) (**britisches Patent Nr. 19016/1909**).

Carnaubawachs im Gemisch mit Gummi, Harz, Leim usw. gibt nach **Ralph F. H. Schrie**, **Piccadilly** im geschmolzenen Zustande in Gegenwart von Wasser Kautschukersatzstoffe (**britisches Patent Nr. 16851/1907**).

Balata und Holz oder andere Fasern mischt **Oliver Ammi Miller** in **Brockton** (**britisches Patent Nr. 10232/1900**).

Die im folgenden aufgezählten Verfahren beruhen auf der Beobachtung, daß Chlorschwefel auf fette Öle verdickend wirkt und infolgedessen kautschukartige Massen, die sog. „Faktis“, entstehen.

Robert Henriques in **Berlin** hat die Herstellung der „Faktis“ insofern verbessert, als er von vorher oxydierten Ölen (Lein-, Rüb-, Mohn-, Hanf- und Cottonöl) ausging und diese mit nunmehr geringeren Mengen Chlorschwefel behandelte. Er erhielt auf solche Weise Produkte, die nur 4,5–6,5% Schwefel und etwa ebensoviel Chlor enthalten, ohne sich sonst von den Faktis anderer Herstellung zu unterscheiden (**D. R. Patent Nr. 73045**).

Zwecks Ausführung des Verfahrens werden die Öle entweder an der Luft in offenen Kesseln auf 150–300° erhitzt oder in geschlossenen Gefäßen bei 150–200° wird ein kräftiger Luftstrom durch das jeweilige Öl gepreßt. Zusätze von Mennige, Mangan [illegible] und anderen ähnlich wirkenden Sauerstoffüberträgern beschleunigen die Sauerstoffabsorption. Von Zeit zu Zeit versetzt man kleine Proben mit der erforderlichen Menge Chlorschwefel und unterbricht das Hauptverfahren, wenn die mit der Chlorverbindung behandelten Proben fest werden. Erst tritt eine glatte Mischung und dann eine starke Erwärmung ein, worauf das Ganze in kurzer Zeit zu einer festen plastischen Masse erstarrt, die sich leicht zerkleinern läßt und durch kurzes Liegen an der Luft von dem etwaigen Chlorschwefelüberschuß, den geringen Mengen Salzsäure und schwefliger Säure befreit wird, worauf sie gebrauchsfertig ist.

Durch Verdünnen des angewandten Öles oder des Chlorschwefels mit Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Petroleum verlangsamt man die Reaktion, setzt die Reaktionstemperatur herab und erzielt dadurch hellere und porösere Produkte.

(Fortsetzung folgt.)

Die Herstellung von Lacken aller Art ausschließlich der Zelluloidlacke.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. M. Schall in [illegible]. (Schluß.)

Samuel Banner in Liverpool schlägt für die Bereitung eines Kopallackes vor, zunächst in üblicher Weise **Kopal** mit **Leinöl** zu verschmelzen und die Masse nach gehörigem Kochen bis auf 240–270° Fahr. abzukühlen, ohne daß sie erstarrt; danach wird ein **Kohlenwasserstoff**, am besten aus der **Olefin-**, **Paraffin-** oder **Terpenreihe**, von einem ganz wenig unterhalb dieser Temperatur gelegenen Siedepunkt zugesetzt und auf die Temperatur der Atmosphäre abgekühlt. Falls sich hierbei Anzeichen beginnenden Festwerdens der Masse zeigen, setzt man etwas mehr von den vorgenannten **Kohlenwasserstoffen** zu. Hierbei gibt man eine Mischung von **Kohlenwasserstoffen** von verhältnismäßig hohen und niederen Siedepunkten, welche Mischung einen höheren Flammpunkt und spezifisches Gewicht hat als ihre Komponenten.

Um Rohrstühle etc. zu lackieren, bereitet man sich nach britischer Patentschrift 4983 v. J. 1899 von Gustav Tüschel in Odessa aus 500 g 96prozentigem **Spiritus**, 500 g **Manilakopal**, 5 g **Venetianischem Terpentin** und 4 g **Aether** einen Lack, dem man 1000 g chemisch reines Bleiweiß und 28 g **franz. Ocker** unter Umrühren beimischt. An Stelle des **Aethers** kann man gemäß britischer Patentschrift 14308 v. J. 1899 **Anilingelb** benutzen (vgl. auch britische Patentschrift 23155 v. J. 1901 und amerikanische Patentschrift 731723).

Dr. Abraham Kronstein in Karlsruhe stellt gemäß britischer Patentschrift 17378 v. J. 1900 aus **trocknenden Ölen**, **Holzöl**, **Fischöl**, **schwerem Kampferöl**, **Eugenol**, **Safrol**, **Isosafrol**, **Isoeugenol**, **Inden** etc. oder Gemischen dieser Körper Lacke her, indem er sie unter Ausschluß jeder oxydierenden Wirkung zweckmäßig im indifferenten Gasstrom auf eine Temperatur erhitzt, die nicht über der beginnenden Zersetzungstemperatur dieser Körper liegt.

Henry Harris Lake of the Firm of Haseltine, Lake & Cie in Southampton gewinnt aus **Harzen Lacke**, indem er erstere in Gefäßen so hoch erhitzt, daß sie flüssig werden und sobald sie sich verflüssigen automatisch abführt und in erhitztes Oel leitet, in das gleichzeitig die bei dem Erhitzen der Harze entstehenden Dämpfe

Digitized by Google

nach erfolgter Kondensation geleitet werden (vgl. britische Patentschrift 20725 v. J. 1900).

Bernstein und reines Leinöl werden ohne Umrühren zum Zwecke der Lackbereitung auf 700—750° Fahr. erhitzt, bis der Bernstein gelöst ist, darauf erniedrigt man die Temperatur auf 310° und verdünnt die Mischung mit Terpentinöl unter Umrühren; nach erfolgtem Absetzen und Filtrieren ist der Lackfirnis gebrauchsfertig; derselbe soll alkalibeständig sein (vgl. britische Patentschrift 3842 v. J. 1901, Georg Washington Flather in Washington, U. S. A.).

Eine Reihe von Herstellungsrezepten für Lacke, die in den verschiedensten Industriezweigen benutzt werden sollen, enthält die britische Patentschrift 20943 v. J. 1902 (Gustav Tözehnl in Odessa, Rußland). Einen Furniturlack erhält man dadurch, daß man 20 g Sumatra-Benzoeharz, 12 g grobem Kampher, 18 g Aether, die mit 800 g denaturiertem Spiritus von 93 Grad vermischt sind. — Für Pianos und Billardtische dient folgender Lackfirnis: 120 g roter Schellack, 120 g Sandarak, 50 g Venetianischen Terpentin, 38 g Gummi-Mastix, 18 g Lavendelöl, 12 g grober Kampher, 5 g Schwefeläther, die mit 700 g denaturiertem Spiritus von 95 Grad vermischt werden. Für Holzschnitzereien bereitet man einen Lack aus 200 g Sandarak, 20 g Kolophonium, 80 g gebleichtem Schellack, 50 g französischem [illegible], 20 g Benzoeharz, 18 g grobem Kampher, 30 g Schwefeläther, die mit 580 g denaturiertem Spiritus von 95 Grad vermischt werden. Ein schnell trocknender Lack für Wagenanstriche wird erhalten, indem man 180 g roten Schellack, 15 g Sumatra-Benzoeharz, 12 g groben Kampher und 10 g Schwefeläther mit 800 g denaturiertem Spiritus vermischt.

Derselbe Erfinder schlägt in der britischen Patentschrift 17451 v. J. 1903 für die Darstellung feiner Furniturlacke vor, 148 g pulverisierten [illegible], 20 g pulverisierten gebleichten Schellack, 3 g französischen Kolophonium, 8 g gemahlenen Sumatra-Benzoeharz, 5 g gemahlenen Siam-Benzoeharz, 8 g gekörnten Kampher, 12 g Schwefeläther und 15 g gemahlenen Kurkuma in 1000 g denaturiertem Spiritus von 95—96° zu lösen.

Bei der Herstellung eines Lackes aus Hartharz, einem nicht flüchtigen trocknenden Oel (Leinöl) und einem flüchtigen Lösungsmittel soll nach britischer Patentschrift 5403 v. J. 1902 zuerst das Harz in einem flüchtigen Lösungsmittel in einem geschlossenen Kessel bei einer zur Lösung des Harzes geeigneten hohen Temperatur gelöst werden, worauf man filtriert, absetzen läßt, die festen Verunreinigungen von der Lösung trennt und den Ueberschuß des Lösungsmittels abdestilliert; darauf wird die Lösung mit einem nicht flüchtigen trocknenden Oele (Leinöl) unterhalb der Temperatur, bei welcher das Lösungsmittel verdampfen würde, gemischt. Falls Sikkative angewendet werden sollen, werden diese dem Leinöl beigemischt, bevor es der Lösung zugesetzt wird (Edw. Hall Strange in London, Edw. Graham in Tilehurst und Edmund R. Burrell in London). Dieselben Erfinder machen weiter in der britischen Patentschrift 5404 v. J. 1902 die Angabe, daß es bei dem vorbeschriebenen Verfahren der Lackbereitung zweckmäßig ist, das anzuwendende Lösungsmittel über den Siedepunkt zu erhitzen.

Louis Knoche in Hamm und Dr. Max Isaleb in Bielefeld lösen nach britischer Patentschrift 18933 v. J. 1902 zur Lackbereitung Naphthalin in rohem oder gekochtem Leinöl unter Zusatz von β-Naphthol; ferner können auch beliebige Oel- und Erdfarben zugegeben werden.

Einen Metallack bereitet man nach britischer Patentschrift 26852 v. J. 1902 (J. Henry W. Stringfellow, Walthamstow, Essex und Frank Nic. Maivetty, London), indem sie zu 8 Teilen Petroleum 2 Teile rohes Handelsterpentinöl zusetzen und beides bis zur Bildung einer einheitlichen Flüssigkeit erhitzen. Darauf wird diese unter Erhitzen mit gewöhnlichem trocknen Harz des Handels versetzt und Sikkative beigemischt; ev. kann man auch in der Weise verfahren, daß man vor dem Zusatz des Trockenmittels (Sikkativs) einen zweckdienlichen Farbstoff zugibt, an Stelle dessen kann man auch pulverisierte metallische Bronze, Aluminium oder ein anderes Metall anwenden. Die Anwendung des Lackes ist von besonderem Vorteil als Anstrich bei leicht oxydablen Metallgegenständen.

David Macdonald Chambers und Henry Arth. Lenon in London E. C. stellen gemäß britischer Patentschrift 24024 v. J. 1907 einen schnell trocknenden Lederlack her durch Vermischen von Sandarak-Harz und Rizinusöl mit absolutem Alkohol als Lösungsmittel; um eine bessere Mischung von Rizinusöl und Alkohol herbeizuführen, setzt man noch Benzin zu; auch können beliebige Farbstoffe zugegeben werden.

Dr. Jakob Pilgrim in Köln schlägt vor (britische Patentschrift 11031 v. J. 1908) 2% gemischte Aluminiumsalze und dann 5—20% Soda zu geschmolzenem Harze zuzusetzen, abzukühlen, zu pulverisieren und in Terpentinöl oder Benzin zu lösen; als Aluminiumsalzgemisch verwendet man zweckmäßig 1% Aluminiumhydroxyd und 2% Aluminiumazetat.

Frank Robert Swan in New-York will die Melasse bei der Lackbereitung verwerten (vgl. britische Patentschrift 23429 v. J. 1908) und setzt sie zu dem Zweck nach gehöriger Entwässerung durch Kochen zu geschmolzenem Harz hinzu und fügt dann zu dem Gemisch ein mit einem Lösungsmittel verdünntes Asphaltdestillat; das Einleiten der Melasse in das geschmolzene Harz erfolgt zweckmäßig unter Druck; durch den Melassezusatz bekommt der Lack eine gewisse Elastizität.

Nach amerikanischer Patentschrift 498451 von George Hand Smith in Rochester, New York, U. S. A. (vgl. auch britische Patentschrift 7036 v. J. 1891 und französische Patentschrift 218956) soll zur Lackbereitung ein beliebiges Harz in der Wärme in einem geeigneten Oel (Leinöl) gelöst und darauf ein Gummiharz mit einer geringen Menge einer Lösung gemeinschaftlich mit einer geeigneten Menge Oel versetzt werden.

Einen für Leder, Metall und Holz gleich wertvollen Lack stellt man nach amerikanischer Patentschrift 504339 (Zack T. Fowler in Santa Rosa, Kalifornien) her, indem man Asphalt, Lackfirnis, Klauenfett, Zitronellöl, Alkohol, Wintergrünöl, flüssigen Leim mit gekochtem Leinöl sorgfältig vermischt.

Nach Charles H. Chatmann in New York (vgl. amerikanische Patentschrift 531610) bereitet man einen für Schiffsanstrichzwecke geeigneten Lack, indem man indisches Leinöl (Linseed kirah), den Saft von Rhus vernicifera, Englisches Leinöl, Kopallack und ein Sikkativ in entsprechenden Mengenverhältnissen miteinander mischt.

Einen für Holz- und Metallanstriche geeigneten Lack erhält man gemäß amerikanischer Patentschrift 603913 (David Markne in London), indem man zunächst Kopalharz mit Kampheröl solange kocht, bis letzteres eine solche Menge Kopal aufgenommen hat, daß eine zusammenhängende Mischung entsteht und dann die beim Erhitzen dieser Mischung entwickelten Dämpfe durch Bleiglätte leitet, wobei sie sich kondensieren. Das hierbei entstehende Produkt mischt man mit dem Saft von Rhus vernicifera und setzt schließlich absoluten Alkohol zu.

Durch Vermischen von Harz mit Korn- oder Maisöl, das zuvor mehrere Tage gekocht ist, erhält man nach Zusatz eines der bekannten Sikkative einen in der Hitze erhärtenden Lack (vgl. amerikanische Patentschrift 604785 von Jesse Peterson in Lockport, Niagara, New-York, V. St. A.).

In der amerikanischen Patentschrift 629331 schlägt August F. Bjerregaard in New York vor, einen trocknenden Lack in der Weise herzustellen, daß Kopalharz (Kauriharz), ein nicht trocknendes fettes Oel (Baumwollsaatöl, Kornöl, Fischöl, Fischleberöl) und ein Verdünnungsmittel bei einer Temperatur, die nicht oberhalb des Siedepunktes des Verdünnungsmittels liegt, vermischt und Trockenmittel wie Bleiglätte und Manganborat zugesetzt werden.

John Vaughan Sherrin in Westminster, London, bereitet nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 649080 einen Lack, indem er in Leinöl, das auf 315° C erhitzt ist, allmählich Kautschuk und Manganacetat einbringt und danach unter Umrühren Kolophonium, das zuvor auf 203° C erhitzt ist, zusetzt. Die Masse wird dann auf 32—38° C abgekühlt und schließlich mit gereinigtem Petroleum verdünnt, worauf man die Mischung durch Absetzen sich klären läßt.

Ein Lack, der nach dem Trocknen eine dauerhafte, glatte und schön glänzende Oberfläche liefert, wird nach amerikanischer Patentschrift 732514 (David Brazell in Brunswick, Georgia) erhalten, wenn man rohes Leinöl, das kurz aufgekocht hat, mit Kolophonium versetzt, ein paar Minuten kochen läßt und weißen Lackfirnis zusetzt, worauf wieder erhitzt wird. Man unterbricht dann das Kochen und setzt in Alkohol gelöstes Bienenwachs und darauf Terpentinöl zu. Die Mischung wird sorgfältig abgekühlt und Gasolin oder sonst ein flüchtiges Petroleumdestillat zugegeben.

Walter Th. Schmeln in Baltimore, Maryland, fand (vgl. amerikanische Patentschrift 745413), daß die Ketone, deren Siedepunkte zwischen 80° und 227° C liegen (z. B. Aethylmethyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Butyl-, Methylamyl-Ketone) besonders gute Lösungsmittel für Harze bei der Lackbereitung sind. Beispielsweise mahlt man Manilakopal zu einem grobkörnigen Pulver, trocknet es bei Rotglut und löst das getrocknete Pulver in einem der vorgenannten Ketone.

Armand Müller Jacobs in Richmond Hill, New York, will die Amide der Fettsäuren (z. B. Stearinsäure-Amid), in denen u. a. ein Wasserstoffatom durch ein Alkylradikal ersetzt ist, oder an deren Stelle auch die übrigen Kombinationen mit aromatischen Basen, z. B. Stearinsäure-Anilid bei der Lackfabrikation benutzen. Zu dem Zwecke werden z. B. Kolophonium und Stearinsäureanilid in gekochtem Leinöl gelöst und mit Terpentin, Benzin oder dgl. versetzt.

John P. Ibert in New York schlägt in der amerikanischen Patentschrift 811563 vor, an Stelle der sonst üblichen Harze bei der Lackbereitung das Destillationsprodukt des Ölgasteers, der unter 200° C und zwar kurz vor Übergang des Naphthalins überdestilliert, zu benutzen und dieses zu dem Zwecke mit den Chloriden des Zinns, Wismuts, Antimons oder Aluminiums zu mischen.

Nach amerikanischer Patentschrift 840812 (William F. Weber) sollen Bernstein oder ein ähnliches Harz, z. B. Kauriharz, Zanzibarharz, Manilaharz und ein fettes Öl wie Leinöl in einem offenen Kessel auf etwa 700° F erwärmt werden, worauf die Masse abgekühlt und mit Terpentin versetzt, umgerührt, erwärmt und schließlich wieder gekühlt wird.

Karl Goldschmidt in Brooklyn, New-York, gewinnt einen Metallack (vgl. amerikanische Patentschrift 859937), indem er harten Asphalt bei 173° F. schmilzt, etwas rohes Benzin zusetzt, die Mischung abkühlen läßt bis auf 150° F. und dann eine gekochte Mischung von Leinöl und rotem Bleioxyd zumischt.

Zur Bereitung eines Metallackes mischt man nach Adolf Hmbg in Köln-Bickendorf (vgl. amerikanische Patentschrift 861847) 90 Teile eines lufttrocknenden Öles (Leinöl) in üblicher Weise mit 4 bis 10 Teilen Aluminiumhydrat und bringt das stark eingedickte Produkt durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels auf die ursprüngliche Konsistenz. Als Lösungsmittel dienen rektifiziertes Terpentinöl, Methylalkohol, leichtere Destillationsprodukte des Petroleums und Steinkohlenteers, Aceton und seine Homologen, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol od. dgl. Säuren, ferner Anilin u. dgl. Nitrobenzol. Man erhält einen sofort gebrauchsfertigen Lack.

Einen Lacküberzug für Nahrungs- und Genußmittel (Fische, Saucen, Fleisch, Butter, Zigarren) und Gebrauchsgegenstände wie Seifen, photographische Platten etc. kann man nach amerikanischer Patentschrift 764503, wiedererteilt unter Nr. 12693 am 3. 9. 1907 (Karl Röcker & Daniel Jacques Pinhée in Berlin) herstellen, wenn man oxydiertes Leinöl mit einem Harz (z. B. Schellack) unter Schmelzen mischt und event. einen kleinen Prozentsatz Wachs und Glyzerin zusetzt.

August F. Bjerregaard in Mineola, New-York (vgl. amerikanische Patentschrift 877482) schlägt für die Herstellung eines schnell trocknenden Harzes vor, schwarzes Dammarharz in einem Ueberschuß eines flüchtigen Kohlenwasserstoffes, z. B. Benzin oder einem anderen geeigneten Petroleumdestillat, Benzol oder dessen Homologe oder einem Gemisch dieser bei normaler Temperatur und Druck zu lösen, von den unlöslichen Verunreinigungen durch Filtrieren od. dgl. zu trennen und schließlich den Ueberschuß an Lösungsmittel abzudestillieren.

Um einen Gummilack zu gewinnen, vermischt man nach der amerikanischen Patentschrift 900687 von (Carleton Ellis in White Plains, New York) erhitztes chinesisches Holzöl mit geschmolzenem Rohgummi, setzt rektifiziertes Terpentinöl, Benzin, Benzol usw. als Verdünnungsmittel und schließlich Mangan- oder Bleiborat, oder harzsaure Metallsalze als Trockenmittel hinzu; handelt es sich hierbei um die Gewinnung eines langsam trocknenden Produktes, so gibt man noch eine gewisse Menge Leinöl zu.

Einen schnell trocknenden und in den gewöhnlichen Petroleumdestillationsprodukten unlöslichen Lack erhält man nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 922596 (John Jakob Keßler in St. Louis, Missouri, V. St. A.), indem man Kolophonium oder ein ähnliches Harzprodukt mit Salpetersäure und das Reaktionsprodukt zwecks Entfernung anhaftender Säure gründlich wäscht; man kann das Kolophonium auch in einem Destillationsprodukt des Petroleums, z. B. Naphtha, lösen, das von Salpetersäure nicht angegriffen wird und danach die Lösung mit der Säure behandeln. Das Endprodukt wird dann nach der Wäsche getrocknet und in Methylalkohol od. dgl. gelöst.

David J. Day in Washington, Columbia, V. St. A. will einen elastischen Harz erhalten und behandelt zu dem Zwecke fein pulverisierten Gilsonit, Grahamit, Albertit oder einen anderen pulverigen oder flüssigen Asphalt oder auch Petroleumasphalt sorgfältig mit Salpetersäure. Das Reaktionsprodukt trennt man in zwei Teile, in einen der leichter und in einen der schwerer als Wasser ist. Der letztere liefert nach der erforderlichen Wäscherei und Trocknung beim Lösen in Alkohol, Aether, Benzol, Benzin oder dgl. und Verdunsten des Lösungsmittels einen elastischen Lackfirnis, der als Ersatz für Schellackfirnis und andere Spirituslacke dient (vgl. amerikanische Patentschrift 967337).

Digitized by Google

Referate.

Referate aus der Kautschukliteratur von Dr. H. Loewen.

Stern, Dr. Ernst: Technische Berichte über die II. Internationale Kautschuk-Ausstellung in London. (Ch. Ztg. 21, 1121.)

Der vorliegende (6.) Abschnitt behandelt die voraussichtliche Entwicklung des Plantagenkautschuks an Hand einiger statistischer Zahlen. L.

Wray, L.: Die Qualität des Plantagenkautschuks. (Ind. Rub. Journ. 42, 533.) L.

Van Heurn: Die internationale Kautschuk-Ausstellung in London. (Le C. et la G.-P. 1911, 5411.) L.

Richardy, E.: Die Verhütung des Klebrigwerdens von Rohkautschuk. (Zt. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 9, 41.)

Nachdem durch Versuch festgestellt war, daß neben der Wirkung des Lichts die Oxydation eine wesentliche Rolle beim Klebrigwerden spielt, sollte dem Kautschuk ein Stoff beigemischt werden, der selbst Sauerstoff bindet und so den Kautschuk schützen kann. Als geeignetes Material erwies sich das Tannin, das gleichzeitig Koagulation der Kautschukmilch bewirkt. Ein Stück Kickxiakautschuk mit etwa 4% Tanningehalt hielt sich wochenlang an Luft und Sonne fast unverändert. Loewen.

Spence, D., und Scott, J. H.: Beiträge zur Chemie des Kautschuks. II. Physiko-chemische Untersuchung der Harzextraktion. (Koll.-Zt. 9, 83.)

Allgemeine Betrachtungen über die Konstitution des Kautschuks führen dazu, den Verlauf der Harzextraktion quantitativ zu verfolgen. Ob das Harz sich im Kautschuk in echter Lösung befindet, konnte noch nicht festgestellt werden. Die Kurven, die den zeitlichen Verlauf der Extraktion darstellen, zeigen das typische Aussehen von Adsorptionskurven. Für die Analyse des Kautschuks ist die Beobachtung von Bedeutung, daß die wesentliche Harzmenge bereits nach einer halben Stunde extrahiert zu sein pflegt. Die Tabellen und Kurven sind im Original einzusehen. Loewen.

Pells, H. E.: Vulkanisationsproben. (Ind. Rub. Journ. 42, 679.)

In einem anonymen Artikel des Ind. Rub. Journ. („Von der Kautschukpflanzung zur Kautschukfabrik") war der Wert von Vulkanisationsproben bestritten worden. Demgegenüber betont Pells, daß die Gleichförmigkeit des Rohkautschuks durch nichts so gut festgestellt werden kann, wie durch sein Verhalten bei der Vulkanisation. Diese Gleichförmigkeit der Ware ist aber für den Produzenten wie den Konsumenten von großer Bedeutung, und darum behalten die Vulkanisationsversuche ihren großen Nutzen, solange nicht bessere schnellere Prüfungsmethoden gefunden sind. Loewen.

Hupfeld, Fr.: Kautschukkultur in den deutschen Kolonien. (Ch. Ztg. 25, [illegible]97.) L.

Hoffmann, R.: Maschinen zur Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk auf der II. Internationalen Kautschuk-Ausstellung in London. (Ch. Ztg. 25, 1847 und 1849.)

Die reichlich illustrierten Beschreibungen einzelner Maschinen lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. Die verschiedenen Abschnitte der Arbeit umfassen Vorrichtungen zur Bearbeitung des Latex, zum Waschen des Rohgummis, zum Trocknen, Pressen und Schneiden; Walzwerke und Vulkanisierpressen; Maschinen für spezielle Zwecke (Schlauch-Wickelmaschine, Maschine zum Schneiden von Gummiringen). Loewen.

Schmitz, Walter: Ueber die Bestimmung des Antimons in roten Kautschukwaren. (Ch. Ztg. 25, 1928.)

Antimon läßt sich, wenn es in der dreiwertigen Form vorliegt, auf drei Arten titrieren: in alkalischer Lösung mit Jod, in saurer Lösung mit Kaliumbromat oder Kaliumpermanganat. Die Hauptaufgabe ist, den Kautschuk so aufzuschließen, daß das Antimon sofort in dreiwertiger Form gelöst wird; nach den älteren Verfahren erhielt man stets Derivate des fünfwertigen Antimons, deren analytische Bestimmung Schwierigkeiten bereitet. Die neue Methode beruht nun darauf, daß das Kautschukmaterial mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Quecksilber zerstört wird. Letzteres hat die Eigenschaft, die Reaktion stark zu beschleunigen; es wird später durch Zusatz von Kaliumbisulfat ($KHSO_4$) wieder entfernt. Man erhält so nach Wegkochen des SO_2 und Zusatz von Weinsäure eine Lösung, in der das Antimon sofort titriert werden kann. Loewen.

Vianey, R. de: Die Gewinnung und die Kautschukfabrikation (Les Benefices par le Caoutchouc). (Le C. et la G.-P. 1911, 5481.) Fortsetzung.

Kaufmännische Studie; der vorliegende Abschnitt behandelt die Herstellungskosten. L.

Van Heurn: Die Koagulation des Latex mittels Kohlensäure. (Le C. et la G.-P. 1911, 5495.)

Bericht von der Londoner Ausstellung über das bekannte [illegible]sche Verfahren. L.

Vernet, G.: Hevea Brasiliensis. Ueber die Zubereitung und den industriellen Wert der verschiedenen Rohkautschuksorten. (Fortsetzung.) (Le C. et la G.-P. 1911, 5500.)

Drittes Kapitel: Verluste, Veränderungen und Modifikation der Heveakautschuks. — Vom Baum bis zur Koagulation. L.

Hart, M.: Die Hevea in Dabou und in Tiassalé (Elfenbeinküste). (Le C. et la G.-P. 1911, 55[illegible].) L.

Le Cointe, Paul: Der Amazonas-Kautschuk und sein asiatischer Konkurrent. (Le C. et la G.-P. 1911, 5510.) L.

Silberrad, P.: Künstlicher Kautschuk. (Ch. Ztg. 25, 1838.)

Als technisch aussichtsreichstes Verfahren, Isopren darzustellen, erscheint das Durchleiten von Terpentindämpfen durch erhitzte Metallröhren unter vermindertem Druck. Nebenbei ergibt sich aber auch hier (wie im weiteren Verlauf der Kautschukdarstellung) das Auftreten von Dipenten. Deshalb hält Verfasser eine gewinnbringende Ausnutzung dieses Nebenprodukts für wesentlich zur Rentabilität der Kautschukfabrikation. Wissenschaftlich interessant ist die Isoprengewinnung (nach Dr. Heinemann) z. B. aus Stärke, Zucker, Sägespänen und dergl., die über Laevulinsäure und Methylthiophen (Thiotolen) führt. Wird letzteres in Dampfform mit Wasserstoff über erhitztes Kupfer geleitet, so soll Isopren entstehen. Technisch erscheint das Verfahren wegen seiner Kostspieligkeit bedeutungslos. — Ueber die Polymerisation von Isopren [illegible] bringt die Arbeit nichts Neues. Interessant ist, daß nach neuen Versuchen im Laboratorium des Verfassers gewisse stickstoffhaltige Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen (z. B. Acroleinmethylamin) ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe kautschukartige Polymerisationsprodukte „Pyridinkautschuk" liefern. Loewen.

Klages, Prof. Dr. A.: Kautschuk und Kautschukersatzstoffe. (Z. f. ang. Chem. 24, 1505.)

Vortrag, gehalten am 26. Mai [illegible] der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in [illegible]. L.

Frank, Dr. Fritz: Ueber die Bestimmung des Antimons in roten Kautschukwaren. (Ch. Ztg. 25, 2002.)

Im Anschluß an die Arbeit von Schmitz (Ch. Ztg. 25, 1928; Ref. s. o.) verteidigt Frank die von ihm mit Birkner ausgearbeitete Aufschließmethode (Ch. Ztg. 24, 17.)

In einer beigefügten Antwort modifiziert Schmitz seine Arbeitsweise, indem er mit konzentrierter Schwefelsäure und Ammonpersulfat die organische Substanz zerstört. An der Einwage von 2—4 g, die Fr. als unzweckmäßig bezeichnet, will er festhalten.

Den Schluß bildet eine kurze Erwiderung von Frank. Loewen.

Referate aus der Zellstoffliteratur, bearbeitet von Dr. H. Vieweg.

Hübner: Eine geschichtliche Notiz über die Einwirkung von kaustischer Soda auf Baumwolle und über das Aufdrucken mit Manganbronze. (Journ. Soc. Dyers Colourists 1911, S. 126.)

Hübner berichtet über die Abhandlung von J. Thomson über Theorie und Praxis des Kattundrucks aus dem Jahre 1846, wonach es beim Bedrucken von Kaliko natürlich ist, daß die alkalische Flüssigkeit mit der Manganbronze in der Farbkufe deutlich und konzentriert sei und zwar aus deswegen, damit beim Einbringen des Kattuns ein Zusammenziehen der Faser eintritt, wodurch das Manganoxyd gezwungen werde, auf der Faser solange zu bleiben, bis die Oxydation beendigt ist. Daraus geht also hervor, daß in Frankreich bereits im Jahre 1846 Natronlauge beim Färben verwendet wurde, und daß man dabei das Einschrumpfen des Gewebes beobachtet hatte. Hübner zeigt weiter, daß Mercer diese Beobachtung bereits 1844 machte, daß ihn aber Berufsgeschäfte verhinderten, die praktische Ausarbeitung sofort vorzunehmen. Deshalb konnte er erst 1850 sein Patent einreichen. Ein eigenartiger Zufall ist es nun, daß Mercer die Manganbronze im Jahre 1823 in die Technik eingeführt hatte und zwar ohne Verwendung von starker Natronlauge. Die Weiterentwicklung der Mercerschen Druckmethode führte dann die Franzosen zu derselben Beobachtung, die Mercer auf einem anderen Wege machte, nämlich zu der Beobachtung der Einschrumpfung der Faser durch Lauge. Vieweg.

Hübner: Das mikroskopische Aussehen von gebleichtem und merzerisiertem Baumwollsatin. (Journ. Soc. Dyers Col. 1911, S. 26.)

Nachdem Hübner früher merzerisierte Fäden der Prüfung unter dem Mikroskop unterzogen hatte, überträgt er in dieser Abhandlung seine Untersuchungen auf Gewebe. Es wurde gebleichter Baumwollsatin mit und ohne Streckung der Natronlauge von 60° Tw unterworfen, und es wurde dann festgestellt, daß die merzerisierten Gewebe offener werden, weil sich der Zwischenraum zwischen den einzelnen Fasern vergrößert. Vieweg.

Edmund Knecht und John Allan: Ueber Baumwollwachs. (Journ. Soc. Dyers Col. 1911, S. 142.)

Der Autor isolierte das Baumwollwachs im Soxletschen Apparat mit Benzol. Er bekam aus ägyptischer Baumwolle ein Wachs mit dem Schmelzpunkt [illegible]° und folgenden Ausbeuten:

Bengalische Baumwolle		0,38%
Aegyptische	"	0,4 %
Amerikanische	"	0,55%

Zum Zweck der Weiteruntersuchung hat dann Knecht 100 kg ägyptische Baumwolle bearbeitet. Er unterscheidet 2 Baumwollwachsarten. Wachs A wurde mit Petroläther extrahiert, er machte 1% vom Gesamtwachs aus. Nach einer ersten Extraktion wurde Wachs B mit Benzol extrahiert, seine Ausbeute betrug 30%. Das Wachs A war weißgelb und hatte folgende Konstanten:

Schmelzpunkt	6[illegible] °C,
Säurezahl	64,1 = 21,2 als Olein berechnet,
Verseifungszahl	184,3 = 64,2 Verseifungseinheiten
Jodzahl	28,5.

Digitized by Google

Bei wiederholtem Auskochen des Wachses mit 96%igem Alkohol blieben 15,50% ungelöst, mit dem Schmelzpunkt von [illegible]°, wogegen der lösliche Teil einen solchen von 62° hatte. Das Alkohol-lösliche Wachs enthielt ungesättigte Fettsäuren mit dem Molekulargewicht [illegible]8,3 und der Jodzahl 7[illegible]. Das Alkohol-unlösliche bestand aus Stearin-, Cerotin- und Palmitinsäure.

Wachs II, das nach der Extraktion mit Petroläther durch Benzol extrahiert wurde, ist dunkelgrün bis fast schwarz. Es gelang daraus Phytosterol zu isolieren. Seine Konstanten waren:

Schmelzpunkt 68° C
Säurezahl 14,0 = 7,03 % als Olein berechnet.
Verseifungszahl 83,5 — 651 Verseifungseinheiten.

Die Autoren untersuchten auch den Einfluß, den das Wachs auf den Spinnprozeß der Baumwolle ausübt. Es wurde dargestellt, daß Wachs zum guten Spinnen nötig ist, daß aber das Garn dehnbarer wird, wenn man aus dem fertigen Garn das Wachs wieder entfernt, Paraffinwachs dagegen setzt derart die Dehnbarkeit herunter. —

Es wurde ferner gezeigt, daß wegen der schweren Verseifbarkeit durch Kochen mit halb normaler Kalilauge das gesamte durch Benzol extrahierbare Wachs nicht entfernt werden konnte, daß aber bei Zusatz von Seifen, welche als Emulsion wirken, die Ausbeute erhöht wird. Die Versuche werden durch folgende Tabelle erläutert.

Baumwolle wird 4 Stunden lang mit kaustischer Soda gekocht.

Konzentration der Lauge	% der entfernt. Wachses
1. 4° Tw	30
2. 2° "	28
3. 2° " und 4% Marseiller Seife [illegible] gekocht	44
4. 4° " " " " 4 St. "	64
5. 2° " " " Harzseife gekocht	73

Als praktische Folgerung ergibt sich aus den Versuchen, daß es nicht genügt, die Baumwolle zur Entfernung des Wachses mit Lauge zu kochen, sondern sie muß auch mit Seife behandelt werden; es ist dies auch bereits in der Baumwollbleicherei eingeführt.

In der Diskussion zu diesem Vortrage wurde erklärt, daß gerade das Baumwollwachs zur Herstellung von Kunstseide möglichst nicht entfernt werden dürfte, weil gerade das Wachs die Kunstseide weich und glänzend machen würde. Vieweg.

J. C. Bardill: Der Pastinello Prozeß. (Journ. Soc. Dyers Col. 1911, S. 140.)

Dieses Verfahren ist Schiarara unter dem Titel „Imitation von Seide und Seidenstickerei" geschützt (engl. Patent 4206 A. D. 1906). Es handelt sich darum, Muster auf Stoffe mit Hilfe von plastischen Pigmenten aufzutragen und dann mit einer Schicht von kleinsten Glassplitterchen, die den Durchmesser von 0,5 mm haben, zu überziehen. Dadurch wird ein Glanz erzielt, der den der echten Seide übertrifft. Die Muster sind waschbar und vertragen auch eine trockene Reinigung. Dieses Verfahren ist nicht mit dem sogenannten Mikaschnee (Mika-snow) zu verwechseln, bei dem die Glassplitterchen größer als 0,5 mm und ungleichmäßig groß sind. Vieweg.

S. H. Higgins: Bleichfehler. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 180.)

Der Autor hatte beobachtet, daß die im Leinengewebe öfter vorkommenden Risse und Schnitte daher kommen, daß Kupferoxyd, das aus den Ölen stammt, unter dem Einfluß von Chlor Oxycellulose bildet und so die Faser zerstört wird. Briggs, der diese Beobachtung bestätigt und beobachtet hat (S. 397), fügt noch hinzu, daß auch metallische Kupferteilchen die Ursache dieser Schäden sein können, die katalytisch Oxycellulosebildung verursachen. Beim Spinn- und Webprozeß können leicht Metallsplitterchen in die Ware kommen. Vieweg.

R. Bickstaffe: Das Färben von Papierstoff. (Journ. Soc. Dyers Colour. 1911, S. 187.)

Es wird eine Übersicht der zum Färben der Papiermasse bekannten Farbstoffe und deren Anwendung gegeben. Dann wird an Hand von Versuchen gezeigt, wie mit demselben Farbstoff ungebleichter Stoff tiefer anfärbt wie gebleichter. Als Farbe war Methylviolett ohne Beize gewählt und als Stoff Jute, die vorher mit 10% Kalk gekocht, gewaschen und verschieden stark gebleicht war.

Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

% des angewandten Bleichpulvers (35% wirksames Chlor.)	% Farbstoff um die gleiche Farbentiefe zu erzielen.
ungebleicht	0,4
4,0	0,55
8,0	0,6
12,8	0,68
16,0	0,725

Vieweg.

George W. Macdonald: Die Zusammensetzung der Säure, welche aus dem Thomsonschen Verdrängungsapparat zur Herstellung von Schießwolle ausfließt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 741.)

Das Verdrängungsverfahren, welches sowohl für Schießwolle wie für Kollodiumwolle Anwendung findet und ein besonders stabiles Produkt gibt, besteht darin, nach beendigter Nitrierung das Säuregemenge langsam ablaufen zu lassen und durch Wasser zu verdrängen. Es wurden Analysen der abfließenden Säuren vorgenommen und dabei festgestellt, daß die Schwefelsäure schneller ausgewaschen wird als die Salpetersäure, und ferner war besonders interessant, daß während der Verdrängung sogar auf kurze Zeit der Prozentgehalt der Salpetersäure in der Mischsäure steigt. Der Autor gibt dafür zwei Erklärungen: entweder daß die Schießwolle Salpetersäure stärker absorbiert als wie Schwefelsäure, oder daß ein labiles Nitrat sich allmählich zersetzt. Die Temperatur während des Auswaschens steigt alle 15 Minuten um 1 Grad, und zwar bis zur 100. Minute; in den nächsten 4 Minuten steigt sie um 3½ Grad, um dann konstant zu bleiben. Interessant sind noch die wirtschaftlichen Angaben, wonach für 1 Pfund Nitrocellulose 0,08 Pfund Gesamtverlust an Mischsäure entsteht, während nach dem alten Nitrierverfahren 10mal mehr Säure, also 0,8 Pfund verloren gehen, weil bei der Nitrierzentrifuge immer diese Menge der Säure an der Schießbaumwolle hängen bleibt und diese dann zum Entsäuren so große Menge Wasser gebraucht werden muß, wodurch die Säure natürlich so verdünnt wird, daß ihre Regeneration sich nicht lohnt. Bei dem Thomsonverfahren aber kann der größte Teil der Säure in einer der Wiedergewinnung würdigen Konzentration erhalten bleiben. Auf ein Pfund Schießbaumwolle braucht man ¾ Gallone Wasser und 4½ Pfd. Mischsäure sind regenerierbar. Vieweg.

Patent-Bericht.

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R. Patent Nr. 238454 vom 20. 4. 1909 (Zusatz zu Patent Nr. 228421.) Otto Wawrziniok in Dresden. Verfahren zur Erzeugung von Kunstleder. Auf einer Filzmaschine wird trocken oder naß aus Fasermaterial ein Filz erzeugt, dem während der Herstellung zerfasertes oder gepulvertes Leder oder ähnliche Stoffe und gepulvertes oder sonstwie ebenfalls zerkleinertes Zelluloid oder auch lösliche Nitrocellulose (Kollodiumwolle u. dgl.) oder deren Aequivalente zugesetzt wird. Beim Verlassen der Filzmaschine enthält der Filz alle Stoffe, die man im späteren Fertigprodukt vorfindet, aber mit dem Unterschiede, daß diese Stoffe nur mechanisch gemengt, aber nicht fest miteinander verklebt sind. Zur Fertigstellung der Kunstlederbahnen wird hiernach die wie vorstehend erläutert erzeugte Filzbahn ähnlich wie beim Verfahren nach Patent 228421 mit einem dampf-, gas- oder nebelförmigen flüchtigen Lösungsmittel behandelt. Dem Lösungsmittel kann ein Weichhaltungsmittel, z. B. Rizinusöl, in der jeweils erforderlichen Menge hinzugefügt werden, wenn man nicht vorzieht, schon vorher die zur Herstellung des Filzes benutzten Stoffe mit dem Weichhaltungsmittel anzufeuchten oder das Weichhaltungsmittel in der Weise in die fertige Filzbahn zu bringen, daß man diese z. B. mit einer aus Rizinusöl und Benzol o. dgl. bestehenden Flüssigkeit vor der Lösung des im Filz enthaltenen Klebemittels in geeigneter Weise imprägniert. Beim Verdunsten der sehr leicht flüchtigen Flüssigkeit aus der Filzbahn bleibt das nicht verdunstbare Weichhaltungsmittel zurück. Die Oberflächen dieses so erhaltenen Erzeugnisses kann man zur Erhöhung des lederartigen Aussehens mit einer Schicht versehen, die entweder in bekannter Weise, z. B. nach der britischen Patentschrift 114 vom Jahre [illegible] oder nach Patent 228421 gemäß Patent-Anspruch 2 hergestellt und durch Kalandern oder Pressen genarbt wird. Der größte Wert dieses so erzeugten Kunstleders liegt darin, daß es sich so herstellen läßt, ohne Lagen oder Gewebe im Innern sichtbar werden zu lassen.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 234223 vom 22. 9. 1909. William James Hough in Toledo, V. St. A. Verfahren zur Gewinnung der bei der Behandlung von Holzstoff mit Alkalien gelösten Harzstoffe. Die gelösten Harzstoffe werden nach oder vor Entfernung der Zellulose durch längeres Stehenlassen niedergeschlagen und nach irgend welcher bekannten Art abgetrennt. K.

D. R. Patent Nr. 233331 vom 24. 12. 1909. Jules Koulemann in Bois de Villers, Belg. Verfahren zum Herstellen von Firnis durch Auflösen von Linoxyn in flüchtigen Lösungsmitteln. Als Lösemittel wird Amylalkohol (Fuselöl) oder Amylazetat benützt und die Lösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. K.

D. R. Patent Nr. 234502 vom 7. 10. 08. Dr. Oscar [illegible] in Bremen. Verfahren zur Herstellung fester oder wachsartiger Massen. Rohes oder neutrales Wollfett oder die sogenannte Wollfett-Fettsäure wird zwecks Erzielung fettiger oder harzartiger Massen für die Firnis-, Lack-, Bohnermassen- und Antifriktionsmassenfabrikation unter Einwirkung der Luft mit [illegible] Mitteln eventuell in Gegenwart oxydierend wirkender Mittel ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen (100—120°) erhitzt. Man kann die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur zweckmäßig unter Zusatz von oxydierend wirkenden bezw. die Oxydation befördernder Substanzen, beispielsweise durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft beendigen. K.

D. R. Patent Nr. 231806 vom 23. 4. 1908. Pagès Camus et Cie. und Pierre Baudy in Paris. Verfahren zur Gewinnung harzartiger Kondensationsprodukte. Die eventuell

Digitized by Google

von Teer befreiten, hellen Destillationsprodukte des Holzes werden genommen durch Kalkmilch, eine Lösung von Soda oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien geleitet und die dabei entstandene Lösung eventuell nach Filtration angesäuert. Zweckmäßig bewirkt man das Ansäuern durch genügend langes Einleiten der essigsäurehaltigen Destillationsgase selbst. K.

D. R.-Patent Nr. 237752 vom 2. 4. 09 und Oesterreichisches Patent Nr. 49327. [illegible] in Nagyszombat (Ungarn). Verfahren zur Herstellung von Leim aus Abfällen von chromgarem Leder. Die zu verarbeitenden Lederabfälle werden zuerst mit einer für ihre Ueberführung in eine strukturlose teigartige Masse hinreichenden Aetzalkalilösung (100 Teile hinein Abfälle etwa 50 Gewichtsteile Aetznatron oder entsprechende Mengen von anderen Aetzalkalis in 800—1000 Teilen Wasser gelöst) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, noch darauf wird in der erhaltenen Masse das Aetzalkali durch eine beliebige Säure abgestumpft, um zwecks ein Leimgut zu erzielen, das infolge der vorangegangenen vollkommenen Zerstörung der Struktur des ursprünglichen Lederleimes sich schon durch gelindes Erwärmen bezw. ohne das sonst erforderliche langwierige Vorsieden in Leim überführen läßt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 40[illegible]. Franz J. [illegible] in Cöln-Ehrenfeld. Verfahren zur Herstellung von plastischen Ueberzügen auf Gegenständen aus Metall [illegible]. Auf den zu überziehenden Gegenstand wird zunächst eine Klebstoffschicht, hierauf eine Isolierstoffschicht (die einzeln Holzmehl-, Glaswoll- oder Asbestfasern) aufgetragen, dann getrocknet, dann das Verfahren mehrere Male wiederholt und endlich wieder eine Klebstoffschicht als äußere Ueberzugs- oder Deckschicht aufgebracht. K.

Britisches Patent Nr. 16443/1910. Albert Hesse in Wilmersdorf b. Berlin. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Harzen und gewissen anderen ähnlichen Substanzen. Die Lösungen der Harze in ätherischen Ölen oder Riechstoffe werden mit Hilfe der Ester der Phenole hergestellt. K.

Britisches Patent Nr. 19801/1911. Thomas [illegible] in Edinburgh, [illegible] in London. Farben [illegible] Linoleum usw. Zur Mischung gelangen Harzöl, gekochtes Seehundsöl, Fisch- oder ein äquivalentes Öl, Tragant und Leinölseng. Zwecks Erzielung eines festen Gemisches setzt man noch Bleiwolframat oder eine andere Trockensubstanz und irgend einen geeigneten Farbstoff zu. K.

Französisches Patent Nr. 428499. William Nelson [illegible]. Behandlung von Ölen und Fetten und Verbindungen [illegible]. Man mischt trocknende oder nichttrocknende Öle mit einem chlorierten Fettstoff und Farbstoffen. Bei Verwendung derartiger Ölfarben erhält man Anstriche, die in angemessener Zeit trocknen, dauerhaft und widerstandsfähig sind. K.

Französisches Patent Nr. 428500. William Nelson [illegible]. Behandlung von Ölen und deren Derivate. Man behandelt ein Öl oder eine Fettsubstanz oder einen ihrer Derivate mit einem chlorierten Kohlenwasserstoff mit oder ohne Zusatz einer amorphen oder pulverisierten Masse. So verwendet man z. B. Holzöl und Chlornaphthalin. Auf diese Weise werden die Öle und Fette für eine größere Anzahl von Verwendungsgebieten geeignet. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible] Seymour H. [illegible] in New York. Kitt [illegible]. Man mischt Stärke, eine Mooslösung (Irisch-Moos), einen Gummi (Tragant) und ein lösliches Metallsilikat (Alkalisilikat). K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Italienisches Patent [illegible] vom 4. 11. 1910 (9. 11. 1909). G. [illegible] in Pavia. Verbesserungen in der Herstellung künstlicher Seide. Ein früheres Patent des Erfinders befaßt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, welches darin besteht, daß zum Zwecke leichterer Umsetzung bei niedriger Temperatur die feuchte Zellulose über der Schweizerschen Lösung gelegt und Luft durch letztere geblasen wird, die dann mit Ammoniak beladen durch die feuchte Zellulose hindurchgeführt wird, worauf man letztere in die Lösung überbringt. Weiter bezieht sich das ältere Patent auf eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß in derselben Höhe wie [illegible] in einem [illegible] mit einer Rührvorrichtung versehenen Behälter mit Luftzuführung am Boden und Luftabführung am Deckel ein von außen kippbarer, zweckmäßig gelochter Boden angeordnet ist. (Brit. P. 1341/1908, D. R.-Patent 215661 Kl. 29b). Das vorliegende Verfahren bezweckt nun in einer kürzeren Zeit eine konzentrierte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak herzustellen und diese Lösung leichter flüssig und spinnbarer zu machen. Dies wird dadurch erreicht, daß in dem Ammoniak, welches sich in dem mit dem Rührwerk versehenen Behälter befindet, nachdem Luft hindurchgeblasen worden ist, etwa soviel konzentrierte Natronlauge zugesetzt wird, als dem Gewicht der aufzulösenden [illegible] entspricht. Es ist auf die Dichte der Natronlauge zu achten, sie steht in direktem Verhältnis zu der Temperatur; der Dichte von 10 und 45° B. entsprechen Temperaturen von 4 und 30° C. Nach der Zugabe der Natronlauge zu dem Ammoniak wird Kupferoxydhydrat und Zellulose zugesetzt und wie in dem früheren Patent verfahren. Unter normalen Bedingungen werden auf 1 kg Zellulose [illegible] g Kupferoxydhydrat verwendet. S.

Französisches Patent 427694 vom 23. 3. 1911. F. [illegible]: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium. Die Fehler der künstlichen Seide sind bekannt, geringe Beständigkeit und Mangel an Gleichmäßigkeit beim Färben, ferner ein rauhes, wenig seidenartiges Gefühl beschränken die Anwendung der Kollodiumseide. Der Erfinder stellte nach langen Versuchen fest, daß, wenn man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt, die Eigenschaften der fertigen, denitrierten Seide sich ändern. Diese Aenderung geht rascher und vollkommener vor sich, wenn man dem Wasser verschiedene Mengen bestimmter Stoffe, z. B. Natron zusetzt. Man kann die Nitrozellulose oder die nicht denitrierte Seide dieser Behandlung unterwerfen. Praktisch wird die Erfindung so ausgeführt, daß man [illegible] und während einer bestimmten Zeit ein Bad, welches mit einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure usw. oder Salzsäure, einer organischen Säure wie Ameisen-, Essig-, Oxalsäure oder einer aromatischen Sulfosäure oder einem sauren Salz wie Kalium- oder Natriumbisulfat, Natriumacetat, Aluminiumchlorid usw. oder irgend einem anderen Körper bereitet ist, zur Einwirkung bringt. Setzt man dem Bade Stoffe zu, die, wie Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd, leicht Sauerstoff abgeben, so verläuft die Reaktion nicht nur schneller, sondern die Seide bleicht auch leichter und besser nach der Denitrierung. Die für die Denitrierung fertige Seide wird in ein Bad gebracht, welches auf 1000 l Wasser 100 g Schwefelsäure enthält, und die Temperatur wird ungefähr 1 Stunde auf 100° gehalten. Darauf wird durch [illegible] gründlich gewaschen, dann [illegible] und wie üblich getrocknet. Eine geringe Menge Kaliumchlorat, z. B. 1/10 der verwendeten Menge Schwefelsäure, kann zugesetzt werden. Konzentration des Bades, Dauer der Einwirkung und Temperatur können in weiten Grenzen schwanken. Die so behandelte Seide zeichnet sich durch ihren Glanz und ihren weichen Griff aus, ihre Haltbarkeit ist beinahe unbegrenzt, ferner enthält sie etwa 3mal weniger Asche als gewöhnliche Seide. Erhitzt man gewöhnliche Seide 1 Stunde auf 145—150°, so wird sie stark rauher und verkohlt; die nach dem angegebenen Verfahren behandelte Seide bleibt unter denselben Bedingungen in Form und Glanz unverändert und wird nicht rauher. Die neue Seide läßt sich ferner leichter gleichmäßig färben als die nach älteren Verfahren hergestellte. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 235686 vom 26. 12. 1909. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen. Substanzen vom Typus

$$\begin{array}{l} >C \\ \;\;| \\ -C \\ \;\;| \\ -C \\ \;\;\| \\ >C \end{array}$$

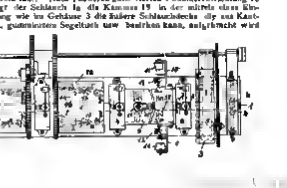
bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind, (mit Ausnahme des Erythrens, Isoprens und β,γ-Dimethylbutadiens) werden mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Substanzen erwärmt. Z. B. werden 1000 Teile α-Methylbutadien der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array}\!\!>C \\ \;\;| \\ CH \\ \;\;| \\ CH \\ \;\;\| \\ CH_2$$

im Autoklaven 24 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird unverändertes α-Methylbutadien abdestilliert und der Rückstand solange mit Wasserdampf behandelt, als noch Terpenkohlenwasserstoff übergeht. Es bleibt eine weiße elastische Substanz, ein Isomeres des natürlichen Kautschuks zurück. K.

D. R. Patent Nr. 238318 vom 24. 1. 1909. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen. Man behandelt geeignete Azetylzellulosen mit Gemischen solcher Flüssigkeiten, die einzeln keine Lösungsmittel für die betreffende Azetylzellulose sind, in Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln (bezw. setzt solche schon den Azetylzelluloselösungen zu) und läßt die so erhaltenen gelatinösen Massen nach vorheriger Weiterverarbeitung austrocknen. Zweckmäßig wendet man hierbei zur Lösung solche Flüssigkeiten an, die die betreffende Azetylzellulose nur in der Wärme lösen. Es wird dann die beim Erkalten der Lösungen wieder ausgeschiedene Azetylzellulose nach völliger oder teilweiser Abtrennung der Flüssigkeit durch Erwärmen oder Verkneten in Kampfer oder Kampferersatzmitteln wieder gelöst. Man kann die aus Azetylzellulose, Kampferersatzmitteln und dem Gemisch von Nichtlösungsmitteln erhaltenen gelatinösen Massen durch Zerdrücken aufschlämmen und im dickflüssigen Zustande zur Erzeugung von Schichten und Ueberzügen benutzen, die beim Erkalten erstarren und beim Austrocknen in eine zelluloidartige Masse übergeführt werden. K.

Oesterreichisches Patent Nr. [illegible]. George [illegible] in New Plymouth (Neu-Seeland). Verfahren zur Herstellung eines gegen Durchnässung widerstandsfähigen Materials. Die mit einer harzigen Substanz getränktes faseriges



Material (z. B. Baumwolle) wird unter Erwärmung einer Pressung und hierauf behufs Wiederherstellens der beim Zusammenpressen eingebüßten Biegsamkeit und Nachgiebigkeit einem Knetprozeß unterworfen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 10496. Robert John Caldwell in Southampton, Fritz Palmer in London und Firma Pneumatic Syndicate Limited in London. Verfahren zur Herstellung von elastischen, zelligen oder schwammigen Massen zum Füllen von Radreifen, Kissen u. dgl. Ein erhitztes Glyzerin-Gelatinegemisch wird durch Umrühren und Schlagen mit einem Besen in Schaum verwandelt und dieser mit einem in Gegenwart von Sauerstoff gerbenden Stoff behandelt, wobei die Wirkung des Gerbstoffes durch Zutritt eines neutralen Gases oder eines reduzierenden oder inerten Stoffes einzeln oder gemeinsam zum Glyzerin-Gelatinegemisch eingeschränkt wird. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 49009. Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von geformten Gegenständen aus Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Ein teilweise kondensiertes Reaktionsprodukt aus Phenol und Formaldehyd wird zuerst unter Druck geformt und durch Weitererhitzung in das unlösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukt übergeführt. Eventuell wird das teilweise kondensierte Produkt mit einem Füllstoff vermischt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 50468. François Lebreil und Raoul Desgeorges in Villeurbanne (Rhone, Frankreich). Herstellung von Gegenständen aus Kaseinmasse. Man erhitzt ein Gemisch von Kasein und Azeton im Autoklaven bei über 100° und gibt es in fein verteiltem Zustande in Wasser. Das erhaltene Produkt wird geformt. K.

Britisches Patent Nr. 1931/1910. William Henry Perkin in Manchester und Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in Stapleton. Synthetische Herstellung von Kautschuk und von Zwischenprodukten. Verbindungen vom Typus des α-β-β-Trimethyl-β-hydroxypropionesters werden durch Behandeln einer Mischung eines Ketons und eines α-Halogenfettsäureesters mit Zink und Wasser erhalten. Diese Verbindungen werden einem wasserentziehenden Agens unterworfen, wodurch Verbindungen des Typus des Trimethylacrylsäureesters entstehen, die bei der Behandlung mit Halogen Verbindungen vom Typus des α-β-Dibrom-trimethyl-propionsäureesters ergeben. Letztere werden hydrolysiert, geben dabei zwei Moleküle Halogenwasserstoffsäure ab und gehen in Isopren über. Isopren endlich wird durch Kondensation und Polymerisation in Kautschuk übergeführt. K.

Britisches Patent Nr. 4932/1910. William Henry Perkin, Charles Weizmann in Manchester, Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in Stapleton (Engl.). Verfahren zur Herstellung von Kautschuk auf synthetischem Wege und eines Zwischenproduktes. Isopren wird durch Entwässerung eines oder mehrerer Amylalkohole und Behandlung des oder der erhaltenen Amylene zwecks Entziehung zweier Wasserstoffatome mit einem Halogen erhalten. Kondensiert bzw. polymerisiert man das Isopren, so entsteht synthetischer Kautschuk. K.

Britisches Patent Nr. 6486/1910. Arthur George Bloxam in Southampton. Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen und Fermenten zu ihrer Herstellung. Kautschukmilchsaft wird der Einwirkung eines proteolytischen Fermentes, das in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aktiv ist, ausgesetzt. Auf diese Weise erhält man eventuell beim Durchblasen von Luft oder Sauerstoff die Fermente, die bei der Einwirkung auf Steinkohlenteer Kautschuk ergeben. K.

Britisches Patent Nr. 17744/1910. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung von Kautschuk. Man erhitzt Isopren in Gegenwart oder Abwesenheit von die Polymerisation befördernden Mitteln. K.

Britisches Patent Nr. 18 89/1910. Arthur Eichengrün in Berlin. Herstellung und Verwendung zelluloidähnlicher Massen. Azetylzellulose, Kampfer oder Kampferersatzmittel und Metallpulver, Mineralpulver (Asbest, Graphit, Hornblende), gepulvertes Glas oder dgl. werden in Gegenwart eines Lösungsmittels zusammengeknetet, getrocknet und dann geformt. K.

Britisches Patent Nr. 26087/1910. Georges Raynaud in Paris. Industrielle Herstellung von Kautschuk. Man läßt auf fein verteiltes Terpentin- oder ähnliches Öl Schwefelsäure von steigender Konzentration allmählich einwirken in Gegenwart von unvulkanisiertem Kautschuk. Eventuell läßt man das so erhaltene Produkt einige Stunden in konzentrierter Salzsäure liegen, verdünnt alsdann und kocht das Ganze auf. K.

Britisches Patent Nr. 26400/1910. Dr. Hermann Timpe und Johannes Gerardus Jurgens in [illegible] in Holland. Herstellung einer plastischen Masse aus Kohlehydraten und Albuminaten. Ein Gemisch des Albuminats und eines Kohlehydrats, wie Stärke oder Zellulosehydrat, gelöst in Alkali wird geknetet, bis es eine feste Masse ergibt, die getrocknet und unter hohem Druck in Formen gepreßt wird. K.

Britisches Patent Nr. 29246/1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Aktiengesellschaft in Elberfeld. Herstellung einer unentzündbaren, Zelluloid ähnlichen Stoffes. Zellulose oder Zellulosephosphorformiat wird als schleimige Masse aus ihren Lösungen in Ameisensäure durch Amylacetat, Amylformiat oder Alkohol, oder eine Mischung von Kohlenwasserstoff und Alkohol gefällt und nach Entfernung der Lösungs- bzw. Fällmittels mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln zu einer festen, elastischen zelluloidähnlichen Masse verarbeitet. K.

Französisches Patent Nr. 13910 (Zusatz zu Patent Nr. 39705). Knoll & Co. in Ludwigshafen. Verfahren zum Härten von Kondensationsgemischen von Phenolen und Aldehyden. Man läßt Formaldehyd auf das Kondensationsgemisch eventl. in Gegenwart einer geringen Menge eines Kondensationsmittels während oder vor dem Erhitzen einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 13911 (Zusatz zu Patent Nr. 395657). Knoll & Co. in Ludwigshafen. Herstellung härtbarer Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. Man wendet einen Ueberschuß an Formaldehyd an. K.

Kanadisches Patent Nr. 127221. François Erpillier. Dauerhaftes Produkt zur Füllung der Luftreifen von Fahrrädern u. dgl. Arabischer oder Senegalgummi wird in einem Autoklaven nach Zusatz einer antiseptisch wirkenden Substanz (z. B. Salizylsäure) in destilliertem Wasser gelöst und mit einem inerten Stoff (Kohle, Talk, Kaolin) gemischt. K.

Französisches Patent Nr. 417299. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk ähnlichen Produkten. Man vulkanisiert die aus polymerisierten Kohlenwasserstoffen (Erythren u. dgl.) erhaltenen Produkte. K.

Amerikanisches Patent Nr. 991266. Eugene D. C. Bayne und Lawrence A. Subers in Cleveland (V. St. A.). Automatische Maschine zur Herstellung ungewebter Schläuche auf einem in Längsrichtung beweglichen Dorn. Der Dorn 1, welcher zwischen einstellbaren Rollen 2 geführt ist, wird langsam in der Achsenrichtung durch die Maschine bewegt. Hierbei passiert er eine Reihe von Einrichtungen, welche die verschiedenen Arbeiten zur Herstellung eines Schlauches ausführen. In dem Gehäuse 3, durch das der Dorn zunächst hindurchtritt, sind zwei Spulen 4 und 5 angeordnet, die den Dorn umkreisen. Hierbei wickelt sich von der einen Spule ein Kautschukstreifen ab und um den Dorn herum, während sich der zwischen den Windungen des Kautschukstreifens befindliche Zwischenstoff auf die andere Spule aufwickelt. In der Kammer 6 befindet sich eine Gummiervorrichtung, die aus einem Hohlring 7 besteht, dem aus einem Behälter 8 die dort unter Druck gehaltene Kautschuklösung zugeführt wird. Der Hohlring besitzt innen einen ringförmigen Schlitz, aus dem die Lösung ausfließt und die auf dem Dorn vorhandene Kautschukschicht überzieht. Durch geheizte Wellen, einen Windstrom oder dergl. wird dafür gesorgt, daß die aufgetragene Lösung schnell trocknet. An dem folgenden Teil 9 der Maschine sitzen mehrere Ständer 10, die Spulen 11 tragen, auf welche gummierte Fäden aufgewickelt sind. Diese Fäden sind über eine Spannvorrichtung 12 zum Schlauchdorn 1 geführt und legen sich parallel zur Schlauchachse auf die Gummischicht, in welcher Stellung sie profilierte Rollen 13 halten. Es sind soviel Spulen angeordnet, daß die Fäden den Dorn ringsum einhüllen; die Spulenträger sind hierbei zweckmäßig in mehreren Ebenen hinter einander verteilt. An den Teil 9 schließt sich eine Kammer 14 an, in der eine Gummiervorrichtung wie in Kammer 6 angebracht ist. Das folgende Gehäuse 15 enthält Spulenträger, die um die Achse des Dornes 1 rotieren. Von ihren Spulen 16 werden dabei gummierte Fäden abgezogen, die nach Passieren einer Spannvorrichtung 17 über Profilrollen zum Dorn gelangen, um den sie schraubenförmig gewickelt werden. Hinter dem Gehäuse 15 befindet sich wieder eine Gummiervorrichtung und anschließend daran ist eine dem Gehäuse 15 gleiche Einrichtung angeordnet, diese rotiert jedoch im entgegengesetzten Sinne wie der Spulenträger im Gehäuse 15, so daß die erhaltene Fadenwicklung ebenfalls entgegengesetzt um den Dorn läuft. Nach Passieren einer vierten Gummiervorrichtung 18 gelangt der Schlauch in die Kammer 19, in der mittels einer Einrichtung wie im Gehäuse 3 die äußere Schlauchdecke, die aus Kautschuk, gummiertem Segeltuch usw. bestehen kann, aufgebracht wird

Der Schlauch ist nunmehr zur Vulkanisation fertig, er wird jedoch vorher zweckmäßig durch eine Einwickelvorrichtung, die den in den Gehäusen 3 und 19 enthaltenen entspricht, mit Stoffstreifen in der üblichen Weise eingewickelt. An Stelle eines aus einem starren Rohr bestehenden Dornes kann auch ein Schlauch benutzt werden, der mit Preßluft, Wasser und dergl. gefüllt ist. In diesem Falle kann die Vulkanisation in einem kleinen Vertikalkessel ausgeführt werden, da der Schlauch sich in Spiralen legen läßt. Bei einem starren Dorn muß der übliche lange Horizontalkessel benutzt werden. Die Steigung der Fadenwicklung kann beliebig eingestellt werden, ebenso die Anzahl der Wicklungen eine verschiedene sein. H.

Amerikanisches Patent Nr. 992256. Josiah C. Roberts in Lockport. [illegible] Acidität. Holzgegenstände werden teilweise karbonisiert durch die Masse hindurch, und die entstehenden Poren mit einem widerstandsfähigen [illegible] wie Wachs, Paraffin, Teer, Asphalt usw. ausgefüllt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 993626. Willem van der Heyden in Amsterdam. [illegible] Nr. 4800. **Naamlooze Vennootschap Allgemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij in Amsterdam.** Herstellung einer plastischen, kautschukähnlichen Masse aus tierischen Stoffen. Fische, Mollusken, [illegible], Stärs usw. werden in Wasser erhitzt, filtriert, die Lösungen durch Säuren von Eiweißstoffen befreit, eingedampft und die Rückstände nach eventuellem Zusatz von Kautschuk mit Schwefel vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 994[illegible]. Edouard Bridel in [illegible]. Masse. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Stärke und Amylopektin enthaltender Mehlen (Stärke, Reis), Kaliumbichromat, Portlandzement und Wasser und dient als Bindemittel für Kohlen, Schleifsteine usw. K.

Amerikanisches Patent Nr. 993[illegible]. Clarence J. [illegible] in Ottawa (U. St. A.). Masse. Flachsamen, Graphit, [illegible], Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff werden miteinander gemischt und dann die organischen Substanzen daraus entfernt. Die Masse soll das Leckwerden und Rosten der Automobilradiatoren verhindern. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible]191. [illegible] in Mannheim. Verfahren zur Herstellung glasartiger Massen. Man läßt auf Pyrogallol, Methylen[illegible], Triacetonmannit oder andere Kondensationsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit Glycol, Erythrit, Adonit, Arabit usw. einwirken. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der neue Handelsvertrag zwischen dem Deutschen Reiche und Japan. Am 16. Juli d. J. ist der zwischen dem Deutschen Reiche und Japan abgeschlossene Handelsvertrag vom 4. April 1896 und die Nachtragskonvention nebst zugehörigem Tarif vom 26. Dezember 1898 durch Kündigung seitens der Japaner außer Kraft getreten. Der Abschluß eines neuen Vertrages mit Japan und die erforderliche Beratung in den deutschen Parlamenten ließ sich [illegible] bis zum 16. Juli d. J. nicht möglich machen. Um zu verhindern, daß in unseren Handelsbeziehungen zu Japan ein vertragsloser Zustand eintreten würde, war der deutsche Bundesrat durch ein Gesetz ermächtigt worden, für den Fall des Zustandekommens eines Handelsvertrages mit Japan denselben vorläufig in Kraft zu setzen.

[illegible] liegt es mit den rechtlichen Regelungen zu Japan auf den Gebieten der [illegible], der Ausübung und der sonstigen [illegible] sowie des Rechtsschutzes und der Rechtshilfe in bürgerlichen Angelegenheiten. Diese [illegible] und [illegible] durch einzelne Bestimmungen der Handels- und Schiffahrt [illegible] mit diesem [illegible] geregelt. [illegible] vertragslosen Zustand [illegible] die [illegible]

Japan verfolgte in der Aufstellung seines neuen Zolltarifes vom 14. April 1910 und durch die Kündigung aller seiner Handelsverträge die ausgesprochene Absicht, [illegible] zu erreichen. Dieses Ziel war infolgedessen [illegible] seitens Japans schon bei dem mit dem 3. April 1911 mit England abgeschlossenen Vertrage im Auge behalten worden.

Zuerst zeigte sich Japan wenig geneigt, mit Deutschland einen Tarifvertrag abzuschließen. Es sollte lediglich die Meistbegünstigung zugestanden werden, die aber nur geringe Bedeutung besitzt. Wie [illegible] dann [illegible] Großbritannien [illegible] Tarifermäßigungen getreten. Nach langen Verhandlungen ist es denn auch gelungen, mit Japan einen Tarifvertrag abzuschließen. Der neue deutsch-japanische Handelsvertrag ist nach dem Muster des englisch-japanischen Handelsvertrages abgeschlossen worden. Was die tarifarischen Zugeständnisse anbetrifft, die in dem neuen deutsch-japanischen Handelsvertrage vereinbart worden sind, so beziehen sich dieselben auf beiden Seiten auf [illegible] in Frage kommen. Bemerkt soll nur werden, daß der Zoll auf Indigo, künstlichen trocknen, d. i. Tarifnummer 537 des Tarifs, auf Yen 40.00 für 100 kg beträgt, in dem Vertrage gebunden worden ist, das heißt, Japan hat die Verpflichtung auf sich genommen, den Zoll auf Indigo, künstlich trocken, während der Dauer des Vertrages nicht zu erhöhen. Was die den Japanern zugestandenen Zugeständnisse im deutschen Zolltarif anbetrifft, so sind hier verschiedene Zollsätze über den Rahmen des bisherigen deutschen Vertragstarifes hinaus ermäßigt worden. Allerdings handelt es sich hierbei um Zugeständnisse, die der deutschen Industrie wohl kaum Schaden zufügen werden, da es sich um Spezialartikel handelt, die nur in Japan hergestellt werden können, wenn sie auch hier und da im Inlande nachgearbeitet werden.

Das deutsch-japanische Handelsabkommen ist bereits am 17. Juli d. Js. in Kraft getreten. Es soll in Kraft bleiben bis zum 31. Dezember 1917. Nach dem Gesetz betreffend die vorläufige Regelung der Handelsbeziehungen zu Japan ist es nun notwendig, ebenso diesen Handelsvertrag dem Reichstage bei seinem nächsten Zusammentritt im Herbst d. Js. vorzulegen. Wenn der Reichstag bis zum 31. März 1912 seine Zustimmung nicht erteilt hat, ist der Vertrag spätestens bis zum 31. Dezember 1912 außer Wirksamkeit zu setzen. Infolgedessen konnte die deutsche Regierung den Vertrag mit Japan abschließen, der [illegible] die Möglichkeit gewährte, den Vertrag am 31. März 1912 außer Kraft treten zu lassen. Diese Befugnis haben sich dann auch die beiden vertragschließenden Teile vorbehalten.

Für die Außerkraftsetzung des Vertrages im Falle der Versagung der Genehmigung ist eine längere Frist vorgesehen, weil bei der langen Dauer der Transporte, die den Abschluß der Geschäfte auf lange Zeit hinaus erfordert, dem Handel genügend Zeit gelassen werden muß, sich auf den Wechsel der Verhältnisse vorzubereiten. Dieselbe Frist war für eine Außerkraftsetzung der Vereinbarungen vorzusehen, weil die rechtlichen Beziehungen über längere Zeit sich zu erstrecken pflegen.

Die japanische Regierung hat auf Grund des neuen Tarifes mit den Vereinigten Staaten von Amerika und mit Großbritannien neue Handelsverträge geschlossen. Der Vertrag mit den Vereinigten Staaten vom 21. Februar d. Js. enthält von deren Seite Tarifzugeständnisse. Mit dem Vertrage mit Großbritannien vom 3. April 1911 sind [illegible] Zollermäßigungen für [illegible], Leinengarn, gewisse Baumwollgewebe, einige Arten Wollen- und Halbwollengewebe, Roheisen und einige Sorten Eisenblech gewährt, wogegen Großbritannien die Bindung der Zollfreiheit für rohe japanische Seidengewebe (sogenannte Habutai) und Taschentücher daraus, für [illegible], Stroh- und andere Geflechte, Kampfer und Kampferöl, Körbe (einschließlich Koffer) und Korbflechtwaren aus Bambus, Matten und Mattenstoffe aus Binsen, Lackwaren mit japanischem Lack überzogen, [illegible] und [illegible]schnitzarbeiten zugestanden.

J. R.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummern 166, [illegible] und [illegible] Anmerkung. Odamaöl. In Fässern Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 9 Mk. für einen Doppelzentner, in anderen Behältnissen 20 Mk. für einen Doppelzentner. In Fässern [illegible] ungenießbar gemacht Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Ein ziemlich dickflüssiges, etwas trübes, hellgelbes, nicht wohlriechendes, fettes Öl, welches nach der als glaubhaft erachteten Angabe des Fragestellers aus dem Samen des [illegible] gewonnen ist und der Lackbereitung als Ersatz für Leinöl und chinesisches Holzöl dienen soll. Die Ware ist als nicht besonders genanntes fettes Öl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Öle", Ziffer 16. Herkunftsland: [illegible] Japan. Die von der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle nachträglich vorgenommene Untersuchung einer Probe des sogenannten Odamaöls hatte folgendes Ergebnis: [illegible] bei 15° C = 0,9310, Dichte bei 20° C = [illegible], Lichtbrechung 1,4798 bei 25° C, Jodzahl 168,4, Acetyl[illegible] 111,8, Acetylsäurezahl [illegible], Acetylzahl 109,6, Verseifungszahl 168. Hiernach hält die genannte Prüfungsstelle für erwiesen, daß es sich um ein Perillaöl handelt. Sie fügt hinzu, daß das Öl offenbar beim Lagern und Versenden viel Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat, was durch die hohe Acetylzahl und die entsprechend geringere Jodzahl angezeigt werde. Als Speiseöl sei das Öl von Beschaffenheit der Probe wegen seines üblen Geschmackes ohne umständliche Reinigung in Deutschland nicht verwendbar.

Tarifnummer 239. Bellilo (Öl zur Holzkonservierung). Zollsatz 11 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die als „Bellilo" bezeichnete und zur Holzkonservierung bestimmte Ware besteht aus einer braunen, mineralölartigen Flüssigkeit mit der Dichte 0,885 (bei 15° C), die mit Wasser [illegible] Weingeist aber kleinen Mengen von aromatischen Stoffen abgibt; ihr größter Teil ist Mineralöl mit der Dichte 0,888 (bei 15° C). Beim Schütteln mit [illegible] etwa die gleiche Menge [illegible] Flüssigkeit [illegible]. Ein Teergehalt ist nicht nachweisbar. Da sonach die Ware eine Lösung einer ganz geringen Menge aromatischer Stoffe in einem Mineralöl bezeichnet, dessen Dichte den Wert 0,830 (bei 15° C) übersteigt, ist sie mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Mineralöls der Tarifnummer 239 zuzuweisen und mit 6 Mk. vertragsmäßigen Zoll für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Mineralöle", Ziffer 10 und Vorbemerkung 6 sowie Anleitung für die Zollabfertigung, Teil III, § 7, Absatz 2. Herkunftsland: Österreich. Die Kaiserliche Technische Prüfungsstelle hat das Bellilo nachträglich untersucht und folgendes [illegible] abgegeben: Das „Bellilo" be-

Digitized by Google

nannte Holzkonservierungsmittel ist ein rotbraunes Öl von mineralölartigem Geruche. Beim Abkühlen bleibt es bis etwa 0° C dünnflüssig, ist bei —5° C zähflüssig und bei —10° C salbenartig. Die Dichte bei 15° C beträgt 0,887, der Brechungsindex 1,4912. Freie Säuren, verseifbare Stoffe und Seifen waren nicht nachzuweisen. Durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure sowie durch 96% haltenden Weingeist wurden nur geringe Mengen des Öles gelöst. Phenole waren in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Die Jodzahl betrug 12,2. Bei der Destillation gingen die ersten Anteile wenig unter 300° C über. Der größte Teil der Probe destillierte zwischen 300 und 350° C. Danach ist die Ware ein hauptsächlich aus Mineralöl hergestelltes Erzeugnis und würde nach der Tarifnummer 239 mit 18 Mk., vertragsmäßig mit 6 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen sein.

Tarifnummer 610. **Hornstäbe.** Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Nach der Angabe des Fragestellers besteht die Ware in gewalzter Schafhornmasse, die aus Schafhorn und Schafhornspänen durch Aufweichen und durch Pressen in Formen hergestellt ist. Muster 1 hat die Form von eckigen Stäben von etwa 18 cm Länge, etwa 3 cm Breite und ungleichmäßiger, bis zu 1 cm Dicke, Muster 2 diejenige von ungleichmäßigen, runden, an einem Ende etwas abgebogenen Stäben von etwa 14 cm Länge und nicht ganz 2 cm Dicke. Bei beiden Mustern ist die Masse von gelblich-braunem durchscheinendem Aussehen und zeigt beim Spalten und Ablösen von Streifen die Faserung von Horn. An einem der Muster lassen sich durch Reißen papierdünne Streifen von der Länge des Musters abtrennen. Auch zeigten die Muster die in der Längsrichtung verlaufende gleichmäßige Faserung von Horn, welche bei der Herstellung aus Hornabfällen oder Klauen nicht in gleicher Weise zutage treten können. Die runden Stäbe (Muster 2) zeigen an den Längsseiten Preßnähte, die flachen Stäbe (Muster 1) an den Seiten aufwärts gepreßte dünne Ränder und an einem Ende einen nasenartigen Ansatz von der Preßzange. Die Oberfläche ist rauh und uneben und zeigt keine weitere Bearbeitung. Hiernach kann es sich nicht, wie nach der Angabe des Fragestellers in Frage kommen würde, um aus tierischen Abfällen (Schafhornspäne oder Klauen) hergestellte Hornmasse handeln, welche nicht das faserige Gefüge und die Zähigkeit des Horns besitzt, sondern um Tierhorn, das nach erfolgter Erweichung unter der Einwirkung von Hitze in Stabform gebracht worden ist. Wegen der Beschaffenheit der Probe sind daher als rauhe, [illegible] Hornstäbe aus Tierhörnern zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Hornstäbe" Absatz 1. Die Ware soll zur Herstellung von Netzhaken, Glasrollen, Fassungsschrauben, Stöpseln usw. Verwendung finden. Bestimmungsland ist Frankreich. Das Königlich Württembergische Steuerkollegium, Abteilung für Zölle und indirekte Steuern in Stuttgart hat noch folgende Erläuterungen zu der vorstehenden Auskunft gegeben: Die eigenartige Form der Hornstäbe ist darauf zurückzuführen, daß die aufgeweichten Tierhörner zur Erzielung eines gleichmäßig festen, bearbeitungsfähigen Gefüges mit heißen Preßzangen in Stabform gepreßt werden. Beide Muster zeigen deutliche Spuren der Preßzangen. Sie unterscheiden sich nur in der Form der Stäbe. Das eine Muster ist flach und eckig, das andere ist rund. Die runde Form ist in einem stumpfen Winkel abgebogen, anscheinend bestehen die runden Muster je aus einer Hälfte der in der Mitte gleich nach der Herstellung in noch warmem Zustand in zwei Teile geteilten U-förmigen Form. Bei den flachen Stäben fehlt jeder Anhaltspunkt für die Annahme, daß sie eine bereits auf die künftige Verwendung hinzielende Formgebung erhalten haben. Die runden Stäbe erinnern bei oberflächlicher Betrachtung an die Form von Stock- und Schirmgriffen. Da aber die Stäbe nicht rechtwinklig, sondern in einem stumpfen Winkel abgebogen sind, erscheint die Formgebung für diesen Verwendungszweck nicht geeignet. Die stumpf abgebogene Form macht die Abdrehung der Stäbe zu Schirmgriffen unmöglich. Von den Waren, zu deren Herstellung die Hornstäbe verwendet werden, hat der Antragsteller einzelne fertige Muster vorgelegt. Ihr [illegible] ist die Form der Stäbe, abgesehen davon, daß die dickeren Formen aus den flachen Stäben nicht hätten gedreht werden können, ohne Bedeutung; anscheinend wird zur Vermeidung größerer Abfälle für stärkere Ösen und Rollen die Form runder Stäbe gewählt.

Tarifnummer 88, 330 und 331. **Zollbehandlung von Holzkohlenpulver.** Bei der Verzollung von Holzkohlenpulver, besonders bei solchem mit vermindertem Alkaligehalt, sind fortgesetzt Meinungsverschiedenheiten hervorgetreten. Im Einvernehmen mit der Königlich Preußischen und der Hamburgischen Regierung hat der Reichskanzler (Reichsschatzamt) deshalb die Frage der Zollbehandlung von Holzkohlenpulver durch die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle eingehend prüfen lassen. Nach dem Ergebnisse dieser Prüfung ist er zu der Auffassung gelangt, daß Holzkohlenpulver, falls bei ihm eine Verminderung des Alkaligehalts durch Auslaugen stattgefunden hat oder falls ihm Ruß, Mineral- oder Teerfarbstoff zugesetzt sind, nicht mehr als gepulverte Holzkohle anzusehen, sondern als zu Farben vorgerichtet anzusehen, daß dagegen ein Zusatz von Steinkohlen- oder Kokspulver nicht als eine Vorrichtung zu Farben zu betrachten ist. Hiernach würde Holzkohlenpulver, bei dem eine Verminderung des Alkaligehalts durch Auslaugen stattgefunden hat, ferner solches, dem Ruß, Mineral- oder Teerfarbstoff zugesetzt sind, beim Eingange in für den Kleinverkauf bestimmten Aufmachungen nach der Tarifnummer 331 mit 20 Mk. und beim Eingang in nicht für den Kleinverkauf bestimmten Aufmachungen, wie Frankfurter Schwarz, nach der Tarifnummer 330 mit 6 Mk. für einen Doppelzentner zu versehen sein, während Holzkohlenpulver, dem nur Steinkohlen- oder Kokspulver zugesetzt ist, ohne Rücksicht auf die Aufmachung nach der Tarifnummer 88 zollfrei zu belassen sein würde. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Unterscheidung bei fein vermahlener Holzkohle möchte sich bis zur Gewinnung weiterer Erfahrungen empfehlen, die Untersuchung in jedem Falle durch einen Chemiker vornehmen zu lassen. Die genannten Regierungen sind der Auffassung des Reichskanzlers (Reichsschatzamt) beigetreten. Eine entsprechende Änderung des Warenverzeichnisses wird bei der nächsten Gelegenheit herbeigeführt werden. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, im Falle des Einverständnisses die Zollstellen ihrer Verwaltungsgebiete anzuweisen, schon jetzt hiernach zu verfahren.

Tarifnummer 588. **Zollbehandlung von Geflechten aus ungebleichtem Stroh.** Ueber die Zollbehandlung von Geflechten aus ungebleichtem Stroh sind wiederholt Zweifel und Meinungsverschiedenheiten hervorgetreten. Teils wurden derartige Erzeugnisse zollamtlich den ungebleichten Strohgeflechten gleichgestellt und nach der Tarifnummer 588 zollfrei belassen, teils wurden sie mit Rücksicht darauf, daß eine Grenze, bis zu welcher ungebleichte Strohgeflechte noch als roh (ungebleicht) anzusehen sind, nicht scharf gezogen werden kann, ohne Unterscheidung als gebleichte Geflechte angesehen und mit dem Satze von 6 Mk., vertragsmäßig 5 Mk. für einen Doppelzentner der genannten Tarifnummer zugewiesen. Die Angelegenheit hat Veranlassung gegeben, Gutachten der beteiligten Industrie einzuholen. Nach den vorliegenden Äußerungen erhalten die angenommenen vorgebleichten Strohgeflechte ihre hellere Farbe nicht durch ein regelrechtes Bleichverfahren, sondern nur durch eine gründliche Reinigung (durch Waschen, Schwefeln oder Einweichen in [illegible]lösung und nachfolgendem Schwefeln, oder nur durch eine kurze Behandlung mit Chlor) und liegt es im Interesse der inländischen, Strohgeflechte verarbeitenden Industrie, daß die in Rede stehenden Geflechte als roh (ungebleicht) angesehen werden. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hält es deshalb in Uebereinstimmung mit dem beteiligten Königlich Preußischen Ressortminister für zulässig, Geflechte der beschriebenen Art den rohen (ungebleichten) Strohgeflechten gleichzustellen und nach der Tarifnummer 588 zollfrei zu lassen. Er hat deshalb die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, im Falle des Einverständnisses die Zollbehörden ihrer Verwaltungsgebiete mit entsprechender Anweisung zu versehen. Eine entsprechende Ergänzung des Warenverzeichnisses zum Zolltarif wird demnächst angeregt werden. Durch das in vorstehender Mitteilung angezogene Schreiben ist die Gleichstellung der vorgebleichten Strohgeflechte mit den rohen Strohgeflechten angeregt worden. Eine Bundesregierung hat darauf als wünschenswert bezeichnet, den Abfertigungsbeamten bestimmte Merkmale für die Unterscheidung der gebleichten Strohgeflechte von den vorgebleichten an die Hand zu geben. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) ist deshalb mit dem Königlich Preußischen Ressortminister ins Benehmen getreten. Nach dem Ergebnis der angestellten Erhebungen lassen sich — wie ein von dem genannten Minister gebilligtes Gutachten der Königlich Preußischen Technischen Deputation für Gewerbe bestätigt — auch nur einigermaßen sichere Merkmale für die Unterscheidung der in Rede stehenden Strohgeflechte nicht angeben. Zur Behebung der bei der Zollabfertigung solcher Geflechte entstehenden Schwierigkeiten bleibt daher nur übrig, den in Betracht kommenden Zollstellen Muster von gebleichten und vorgebleichten [illegible] auszustatten. Der Königlich Preußische Minister für Handel und Gewerbe ist bereit, wegen Beschaffung solcher Mustertypen mit den beteiligten Industriellen in Verbindung zu treten. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, den für ihr Verwaltungsgebiet erforderlichen Gesamtbedarf an Mustergeflechten und diejenigen Verteilungsstellen ihm mitzuteilen, an welche die Muster zu senden sind.

Tarifnummer 395. **Einfuhr von Abfällen von zweimal gezwirnter gefärbter künstlicher Seide mit unrichtiger Bezeichnung.** Beim Hauptzollamt in Elberfeld gingen im Januar 1911 aus Belgien sechs Säcke im Gesamtgewichte von 15 Doppelzentnern ein, welche nach der Inhaltserklärung mit Seidenabfällen gefüllt sein sollten. Bei der zollamtlichen Prüfung ergab sich, daß drei Säcke zollfreie Abfälle von Rohseide, die anderen drei Säcke aber Abfälle von zweimal gezwirnter gefärbter künstlicher Seide enthielten, die gemäß Anmerkung zu 2 c des Stichwortes „Abfälle" und Ziffer 3 d des Stichwortes „Seide" des Warenverzeichnisses nach der Tarifnummer 395 mit 90 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig waren. Der Empfänger hat indessen die Verzollung mit der Bemerkung abgelehnt, daß er derartige Seidenabfälle bisher stets zollfrei erhalten habe, und die Ware wieder nach Belgien zurückgesandt. Ausgeschlossen erscheint nicht, daß ihre zollfreie Einbringung bei einer anderen Zollstelle versucht wird.

Tarifnummer 410. **Metalltüll aus Kunstseide.** Zollsatz einschließlich des Zollzuschlages 880 Mk., vertragsmäßig 840 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Metalltüll bezeichnete Ware ist auf dem Kettenwirkstuhl aus Kunstseide und aus Baumwollengarn, das noch vollkommen mit Lahn umsponnen ist, hergestellt. Sie stellt sich als ein undichtes, gemustertes Fadengebilde dar, das infolge der Umrahmung der [illegible] mit Maschengebilden oder kleinere [illegible] eine genügende Musterung aufweist, um als Spitzenstoff angesprochen und verwendet zu werden. Die Ware ist daher als gewirkter Spitzenstoff teilweise aus Seide (Kunstseide) in Verbindung

Digitized by Google

mit Metallfäden nach der Tarifnummer 415 zum Satze von 800 Mk. für einen Doppelzentner mit einem Zuschlage von 10 Prozent, vertragsmäßig 5 Prozent, für die Metallfäden zollpflichtig. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Spitzenstoffe" Ziffer 1 a und Allgemeine Anmerkung 4 zu Ziffer 1. Die Ware soll zum Ausputz von Kleidern Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 394. Einmal gezwirnte gefärbte künstliche Seide. Zollsatz 60 Mk. für einen Doppelzentner. Die als gefärbte Kunstseide für Schiffchenstickerei bezeichnete Ware besteht aus Kunstseide, und zwar aus zwei durch Zwirnen in einer rechtsgängigen Schraubenrichtung zusammengedrehten Fäden, deren Einzelfäden zusammengelegt, aber nicht gezwirnt sind. Sie ist auf kleine Holzrollen gewickelt, die für den Einzelverkauf bestimmt sind. Als Seidenzwirne in Aufmachungen für den Einzelverkauf (Tarifnummer 399) kann die Ware mit Rücksicht auf die Anmerkung zu 5 des Stichwortes „Seide" des Warenverzeichnisses nicht angesprochen werden. Sie ist als einmal gezwirnte, gefärbte künstliche Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Seide" Ziffer 2 a. Die Holzrollen gehören zum Reingewichte der Ware. Tarierordnung Paragraph 4 Absatz 3 Ziffer 1. Herstellungsland ist Belgien. J. B.

Technische Notizen.

D. Sandmann, Gewinnung von Kautschukmilch von Manihot Glaziovii in Ostafrika. (Grundidee von Kelway Bamber in Colombo.) (Beihefte zum Tropenpflanzer Nr. 3, 1911).

In die Rinde des Stammes wird auf jeden Zentimeter Umfang desselben eine Rinne von 2 mm Tiefe in einer Höhe von 2 m bis an den Boden eingeschnitten; hierzu benutze ich ein Instrument, welches einen Schutz gegen zu tiefes Einschneiden besitzt. Die äußere Rinde bis auf 2 mm enthält wenige oder gar keine Kautschukmilch führenden Kanäle; die Rinnen dienen auch nicht dazu, Milchzufluß zu erzeugen, sondern lediglich das Ablaufen der Milch zu sichern und zu fördern. Ein Baum von etwa 50 Zentimeter Umfang erhält demnach 50 nebeneinander vertikal herablaufende Rinnen. Oberhalb dieser Rinnen, also in 2 m Höhe, wird ein Drahtring mittels Ösennägeln so um den Stamm befestigt, daß der Drahtring durch die Ösen der Nägel in etwa 1 cm Abstand vom Stamme gehalten wird. Das eine Ende des Drahtes läßt man etwas länger stehen und biegt es nach oben, so daß man einen Becher darüber gestülpt aufbewahren kann. An den Drahtring wird ein Tropfgefäß in Form einer Düte von 50 bis 60 ccm Inhalt gehängt; dieses Tropfgefäß in Dütenform hat an seiner Spitze ein rundes Loch, in welches ein runder Draht gehängt ist, der nur so viel Öffnung läßt, daß etwa 10 ccm Flüssigkeit pro Minute heraustropfen können. Das Tropfgefäß kann nun beliebig an dem Drahtring über jede an dem Stamm angebrachte Rinne geschoben werden, und der aus dem Tropfgefäß heraushängende Draht wird in die betreffende Rinne gelegt, um die heraustropfende Flüssigkeit dorthin zu leiten. Am unteren Ende des Stammes, wenige Zentimeter über dem Boden, wird unter der Rinne, in welcher an dem betreffenden Tage Milch gezapft werden soll, eine Ablaufrinne in die Baumrinde gedrückt, welche an dieser Seite 5 cm breit ist und nicht nur die in dieser Rinne herablaufende Milch, sondern auch die etwa durch irgendwelche Beschädigungen der Rinne in die Nachbarrinne ausbrechende Flüssigkeit mit aufnehmen kann. Unter diese Ablaufrinne wird ein Auffangbecher gestellt, der einen Inhalt von etwa 100 ccm hat und aus nicht oxydierendem Material gefertigt ist; sehr vorteilhaftes Material ist Hochpreßstoff, mit säurebeständigem Lack überzogen. Man kann aber auch, wo solche vorhanden, halbe Kokosnußschalen verwenden, welche innen mit Sandpapier glatt gerieben sind. Das Zapfen des Baumes erfolgt durch horizontale Stiche, die 10 mm breit und 5 mm tief sind; diese werden in der ganzen Länge der eingeschnittenen Rinne in Abständen von 3 bis 4 cm je nach Stärke und Alter des Baumes gemacht. Um die Stiche schnell und sicher auszuführen, benutzt man ein Holzinstrument und einen Holzhammer. An dem Instrument sind vier bis sechs kleine Messer in Abständen von 2, 3 oder 4 cm übereinander angebracht; die Messer haben eine Schneide von 5 mm und eine Breite von 10 mm. Sie sind an den Ecken abgerundet und ganz besonders dünn gehalten. Der Handgriff im rechten Winkel zur Länge des Instruments stehend hat nicht nur den Zweck, das Instrument gegen die Rinne zu halten, sondern auch die durch Hammerschlag in die Baumrinde eingetriebenen Messer in ganz gleicher Lage bequem wieder aus den gemachten Schnitten zu entfernen. Die in die Rinde eingetriebenen dünnen Messer hinterlassen, wenn sie in derselben Lage wieder herausgezogen werden, nur ganz minimale Narben; es entsteht aber kein Verknorpeln der Rinde, wie es eintreten würde, wenn man die Wunde weiter öffnen wollte, oder gar das Cambium und das Holz verletzen würde. Die horizontal zum Wuchs des Baumes stehenden Schnitte haben auch nicht die Neigung wie vertikal laufende, sich mit dem Stärkerwerden des Baumes weiter zu öffnen, sondern schließen sich sofort, nachdem der Druck in den Kanälen und damit das Milchausfließen aufgehört hat. Andererseits aber werden fast alle an dieser Stelle in der Rinde befindlichen Milchkanäle geöffnet, weil die Messerschneide immer nur eine Dicke von 5 bis 6 mm durchsticht. Die ausfließende Milch läuft nun die eingeschnittene Rinne herunter über die Ablaufrinne in den Auffangbecher. Um das Abfließen der Milchsäfte zu unterstützen, werden in den Tropfbecher etwa 30 ccm Wasser gegossen, und dieses spült während 20 Minuten die aus den Schnitten austretende Milch in den Auffangbecher herunter. In Fällen, in welchen die Milch besonders stark zum Koagulieren neigt, kann dem Wasser, welches in das Tropfgefäß gegossen werden soll, ½ % käufliche Ammoniaklösung zugefügt werden. Hierdurch wird das Koagulieren der Milch noch stärker verhindert.

Die aus den Auffangbechern gesammelte und mit Wasser verdünnte Milch wird in einem Holz- oder Holzstoffeimer zusammengegossen und nach der Vereinigungsstelle gebracht. Dort wird sie mittels eines Roßhaarsiebes von hineingefallenen Verunreinigungen befreit, mit einem Desinfektionsmittel, z. B. Purub, vermischt und in Gefäße, welche der Form entsprechen, in der man den Kautschuk gewinnen will, gegossen, um zu koagulieren. Die nach kurzer Zeit koagulierte Masse wird dann zwischen gleichschnell laufenden Walzen zu 2 bis 4 mm dicken Platten ausgewalzt und, soweit wie möglich, vom Wasser befreit. Durch eigene Kontraktion der Kautschukteilchen tritt aber weitere Feuchtigkeit an die Oberfläche der Kautschukplatte, und es ist deshalb vorteilhaft, diese Kautschukplatte für einige Minuten in heißes Wasser von etwa 80° zu bringen, um diese Feuchtigkeit, die, wenn sie auf der Platte trocknet, färbend wirkt, zu extrahieren. Die Platten werden dann zum Trocknen in luftige schattige Räume gehängt, wo sie in normaler Temperatur nach zwei bis drei Tagen ein transparentes Aussehen angenommen haben und versandfertig sind.

Es kommt aber während der trockenen Jahreszeit und in niedrigen Lagen, besonders aber wenn das Zapfen während der heißen Tagesstunden geschieht, vor, daß die Kautschukmilch zwar die Rinde herabläuft, auch noch bis in den Auffangbecher flüssig bleibt, aber schon koaguliert, bevor sie in den Verarbeitungsraum gebracht werden kann. Mit meinen Versuchen habe ich aber auch hierfür einen Ausweg gefunden. Für diesen Fall gießt man ungefähr 10 ccm einer sehr verdünnten 1 : 2000-Purublösung in den Auffangbecher und überdeckt denselben mit einem Deckel, der nur eine Öffnung für das Eintropfen der Milch hat. Die in die Purublösung hineintropfende Kautschukmilch wird in diesem Fall in dem Auffangbecher sofort desinfiziert und koaguliert, trotzdem aber hineingelangende Fremdkörper bleiben in der Flüssigkeit schwimmend und sind leicht zu entfernen. Die in dem Auffangbecher koagulierten Kautschukstückchen werden in den Vereinigungsräumen der Plantage entweder ebenfalls zu Platten, aber noch besser in der für diesen Fall geeigneteren Form von Crêpe mittels einer geriffelten Walze verarbeitet. Die Qualität des Kautschuks ist gleich gut und wird die Verarbeitung mindestens ebenso erleichtert.

Nach diesem System können die Arbeiter in wenigen Tagen genügend Uebung erlangen, um selbständig zapfen zu können. Es ist nicht zu befürchten, daß sie die Bäume beim Zapfen beschädigen, da die Art der Instrumente dies verhindert. Ein geübter Arbeiter kann einen Baum in einer halben Minute zapfen, wenn ihm für die Nebenarbeiten wie Einfüllen der Flüssigkeit und Einsammeln der Milch ein Gehilfe beigegeben wird. Eine solche Arbeitsteilung, die unbedingt die Leistungsfähigkeit des Arbeiters fördert, müßte überall eingeführt werden. Die Mindestzapfleistung eines Arbeiters mit einem minder bezahlten Gehilfen — Knabe oder Mädchen — muß auf 500 Bäume festgesetzt werden, und es dürfte bald der Fall eintreten, daß diese Leistung keine volle Tagesbeschäftigung mehr ist. Die Zapfung des Manihot kann nach diesem System ohne Schädigung für den Baum 120mal im Jahr wiederholt werden, sei es, daß man die 120 Zapfungen gleichmäßig auf das Jahr oder auf einzelne Monate verteilt.

Bei meinen Versuchen, die ich mit dieser Zapfmethode unter der gütigen und überaus wertvollen wie dankenswerten Unterstützung des Herrn Professor Zimmermann in Amani und auf einigen Pflanzungen gemacht habe, konnte ich z. B. auf der Lungusa-Pflanzung von 100 etwa vierjährigen Bäumen, die 3 zu 3 m gepflanzt in einem Stammumfang von 50 cm hatten, in 10 Zapfungen ca. 1100 g trockenen Kautschuk gewinnen. Es ist demnach der Ertrag von 120 Zapfungen auf mindestens 33,6 kg oder pro Baum auf 336 g zu berechnen, denn es ist bekannt, daß die Kautschukpflanzen bei regelmäßiger Zapfung ihre Kautschukproduktion steigern; dagegen ergaben 100 Bäume gleicher Stärke, die mittels zwei Zapfungen nach der bisherigen Methode vergleichsweise gezapft wurden, 700 g trockenen Kautschuk. Da die Bäume nach dieser Methode nur 24mal im Jahr gezapft werden können, würde das einer Jahresproduktion von 8,4 kg gleichkommen oder einer Produktion pro Baum und Jahr von 84 g.

Der Jahresertrag eines vierjährigen Manihot von 336 g ist aber, den Resultaten in Pflanzungen anderer Bezirke gegenübergestellt, noch sehr gering und dies ist auf die zu enge Pflanzung zurückzuführen. In Ugunda war der Durchschnittsertrag in einer Manihotpflanzung im Alter von zwei Jahren 9 Monaten pro Zapfung 3,65 g und der Jahresertrag von 120 Zapfungen 438 g. Wenn auch dieses Resultat nicht überall erreicht wird, so ist in einer vier- bis fünfjährigen Pflanzung ein Ertrag von 500 g pro Baum als nicht sehr hoch anzunehmen.

Seitdem es gelungen ist, sowohl den Manihot vorteilhafter zu zapfen, als auch die Milch zu einem Qualitätskautschuk zu verarbeiten, der dem Hevea-Kautschuk im Preise gleichkommt, kann man die Manihotpflanzung als mindestens ebenso rentabel ansehen, wie die Heveapflanzung. Die Hevea ergibt bei 300maliger Bearbeitung im Jahr frühestens im sechsten Jahre 500 g Kautschuk, Manihot ergibt aber schon bei 120maliger Bearbeitung im fünften Jahre. Der Vorteil der früheren Ertragsfähigkeit liegt demnach auf seiten des Manihot, und die aufgewendete Arbeitskraft zur Gewinnung eines bestimmten Quantums Kautschuk ist bei ihm wenig größer. Wenn man für die Hevea auch ein kleineres Terrain nötig hat, um das gleiche Quantum zu produzieren, so ist andererseits das Risiko eines Verlustes durch Windbruch oder Schädlinge bei dem Manihot anstatt auf einen auf zwei Bäume verteilt.

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Ingenieur J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. O. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. [illegible] (Köln), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston, Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Kurt Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München)

15. Novbr. 1911

Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seiten stark. Bezugspreis jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, Einzelheft 80 Pf. Anzeigenpreis 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusendungen f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35, f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.

1. Jahrgang Nr. 22

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Die künstlichen Peche und Asphalte.

Von E. J. Fischer.

Die in steter Entwicklung begriffene chemische Industrie hat eine Reihe von Betrieben begründet, denen die Aufgabe zufällt, die in großen Massen entstehenden Abfallprodukte anderer Industriezweige auf rationelle Weise zu verwerten. Die Verarbeitung erfolgt vielfach durch trockene Destillation, wobei sich neben wertvollen, gut verkäuflichen Hauptprodukten auch einige Nebenprodukte ergeben, die nach ihrem dunklen, meist schwarzen Aussehen und sonstigen Eigenschaften als **Peche** oder **Asphalte** bezeichnet werden. Außer diesen, bei Destillationsprozessen erhaltenen Massen bilden sich noch z. B. bei manchen Raffinations-, Misch- oder Oxydationsprozessen oft derartige, mit dem gleichen Namen belegte Produkte. Da nun noch auch bestimmte Naturerzeugnisse von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe und halbweicher bis sehr harter Beschaffenheit als Peche und Asphalte bekannt sind, so herrscht hinsichtlich ihrer genauen Kennzeichnung eine ziemliche Unsicherheit und Willkür. Um nun die Begriffe Pech und Asphalt zu präzisieren, unternahm es zuerst D. **Holde**[1], eine Klassifikation für die bei der Destillation der flüssigen Bitumen und Fettstoffe erhaltenen Rückstände aufzustellen; in diesem System werden außer diesen pechartigen Rückständen auch ihre Rohstoffe, die Teere, eingehend berücksichtigt. Holde gibt folgende Einteilung an: 1. **Teere**, dunkelbraune bis tiefschwarze, bei Zimmerwärme dickflüssige bis salbenartige, feste Stoffe vom spezifischen Gewicht 0,85—1,2 mit den Unterabteilungen **Rohteere, Naturteere und teerartige Rückstände** (die Destillationsrückstände der vorstehend gekennzeichneten Rohteere und des Rohpetroleums). 2. **Peche**, bei Zimmerwärme zähe bis ganz harte, nicht fettige oder ölige, dunkelbraune bis schwarze Destillationsrückstände von einem unter 100° C liegenden Erweichungspunkte. 3. **Asphalte**, schwarze Massen von bedeutenderer Härte als die Peche und einem Erweichungspunkte über 100°. 4. **Koks**, die letzten, aschenreichsten und ganz verkohlten Destillationsrückstände. Diese hauptsächlich auf Grund der physikalischen Eigenschaften der betreffenden Produkte aufgestellte Einteilung macht keine Unterschiede zwischen **Natur-** und **künstlichen** Erzeugnissen und übergeht ferner eine Reihe anderer schwarzer, pechartiger industrieller Nebenprodukte und Stoffe, die nicht als ausgesprochene Destillationsrückstände anzusehen sind. Eine weitere von J. **Kovacs**[2] angegebene Einteilung der teer-, pech- und asphaltartigen Stoffe lehnt sich an die von **Holde** an; es werden unterschieden: 1. **Teere**, 2. **Peche** mit den Unterabteilungen **Weich-** und **Hartpeche**, wozu **Kovacs** auch die künstlichen Asphalte, die harten Destillationsrückstände z. B. von dem Steinkohlenteer und Naphtadestillation rechnet. 3. **Asphalte**. Unter diesen werden nur Naturprodukte verstanden, welche in reinem Zustande oder mit Sand oder Kalk gemengt vorkommen (Asphaltstein), glänzend schwarz gefärbt sind, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, klebrige oder auch feste spröde Massen bilden und nicht unter 35° C abtropfen. 4. **Koks**. Auch bei diesem System, welches zwar Naturprodukte von Kunstprodukten sondert und erstere nicht als Destillationsrückstände ansieht, sind gewonnene pechartige Stoffe außer acht gelassen. Diesen Nachteil soll die nachstehende, vom **Verfasser** versuchte Gliederung jener Pech- und Asphaltprodukte vermeiden.

I. Klasse. **Teere**. Sie werden entweder bei der Destillation bzw. Vergasung von Steinkohle, Cannel-, Boghead-, Braunkohle, bituminösem Schiefer, Torf, schließlich Holz, Korkabfällen, Fetten und fetten Oelen, Harzen, Asphalten, Erdöl, Erdwachs, Kautschuk, Knochen, Melasse usw. als dunkelbraune bis schwarze, zähflüssige bis halbfeste Destillate gewonnen (a. **Destillatteere**) oder sie resultieren als dickflüssige Destillationsrückstände von gleichem Aussehen (b. **Residuen** oder **Rückstandsteere**) bei der Destillation von rohem Erdöl, Fett und Fettprodukten, bei der erneuten Destillation von Mineral- und Teerölen, Teeren usw., oder sie entstehen als mehr oder weniger dickflüssige, öl- oder teerartige Produkte bei der Reinigung von Mineral- und Teerölen und ähnlichen Erzeugnissen mittels Schwefelsäure (c. **Säureteere**). Beispiele für die Unterabteilung a sind Steinkohlengasteer, Steinkohlen-Kokereiteer, Hochofen-

---

[1] Chem. Revue über d. Fett- und Harzind. VII (1900) Heft 1, 2.

[2] Chem. Revue 1902, Heft [illegible] 161.

Digitized by Google

teer, Bogheadteer, Cannelteer, Braunkohlenteer, Schiefer-, Torf-, Laubholz-, Nadelholz-, Harzteer (schweres Rohharzöl), Asphaltteer, Wassergas-, Oelgas-, Holzgasteer, Knochen-, Montanteer, für b. Petroleumteer (teerartige Petroleumrückstände), Paraffinölteer, Stearin- und Glyzerinteer, für c. Erdöl-Säureteer, Braunkohlen-Säureteer, Ozokerit-Säureteer.

II. Klasse. **Peche und Pixoide.** Sie bilden die meist schwarzen oder dunkelbraunen, bei Zimmertemperatur weichen und zähen bis harten und spröden Rückstände von der Destillation der Kohlenteere, der Teere des Bitumens, des Holzes, der Fette und fetten Oele, Harze, Knochen usw. sowie der bei der Raffination der Mineral- und Teeröle erhaltenen Säureteere. Nach dem Grade ihrer Härte können sie weiter noch als Weich- und Hartpeche, nach der Art des Rohstoffes, aus dem sie gewonnen werden, Teere, Oele, Säureteere, als α. **Teer-**, β. **Oel-** und γ. **Säureteerpeche** unterschieden werden. Die Weichpeche sind die Rückstände einer wenig weit betriebenen Destillation von mehr zäher, weicher und klebriger Beschaffenheit, letztere diejenigen einer ziemlich weit geführten Destillation von geringerer oder größerer Härte und muscheligem oder glasigem Bruche. b. **Pixoide** (künstliche pechähnliche Stoffe). Dieselben sind entweder kaum nach den gewöhnlichen Destillationsmethoden sowie durch besondere Behandlungsweisen von Teeren und Oelen erhaltene Rückstände oder die bei verschiedenen Reinigungsverfahren für einige Rohstoffe und bei Verarbeitungsverfahren für viele industrielle Abfälle entstehenden braunen bis schwarzen Produkte. Die pechähnlichen Stoffe können in folgende Untergruppen gebracht werden: α. **Fällungspeche**, durch Ausfällen mittels bestimmter Fällungsmittel aus dunklen Mineral- und Teerölen entstehend; β. **geblasene Peche**, durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in mit Alkalien versetzte und erhitzte Teere, Mineral- und Harzöle entstehend; γ. **Ablaugenpeche**, durch Eindampfen mancher Ablaugen sich bildend, und δ. **Wachspeche**, bei der Raffination gewisser Rohstoffe durch Schmelzen unter Zusatz anderer Stoffe entstehend.

III. Klasse. **Asphalte und Asphaltoide.** Zu den ersteren sollen erst alle **Naturprodukte** von weicher oder harter, pechartiger Beschaffenheit und braunschwarzer bis tiefschwarzer Farbe gerechnet werden. Für die bituminösen oder asphalthaltigen Gesteine möge der Ausdruck Asphaltoide gelten. Zwecks weiterer Unterscheidung können die Asphalte noch in **Weichasphalte** (Goudrons) und **Hartasphalte** eingeteilt werden.

Eine scharfe Charakteristik der einzelnen Gruppen obiger 3 Klassen ist infolge der oft recht verschiedenen physikalischen und chemischen Beschaffenheit ihrer Vertreter nicht durchführbar. In chemischer Hinsicht ist zu bemerken, daß die Kenntnis der Zusammensetzung der einzelnen Peche und Asphalte noch in ein ziemliches Dunkel gehüllt ist. Da sich bei der Pechbildung nicht allein der einfache physikalische Vorgang der Destillation abspielt, sondern dabei auch weitgehende pyrogene Reaktionen, so Polymerisationen und Kondensationen bestehend eintreten, so müssen die Peche zum Teil andere im ursprünglichen Rohstoff noch nicht vorhanden gewesene Körper enthalten. Die in den Pechen bisher aufgefundenen Körperklassen sind: gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Reihen, hydrierte Kohlenwasserstoffe, Phenole und Phenoläther, höhere Fettalkohole und deren Polymerisationsprodukte, Cholesterine, Fettsäuren verschiedener Reihen, Glyceride und Polyglyceride sowie andere Fettsäureester; ferner zeigt sich besonders in den Kohlenpechen ein oft recht bedeutender Gehalt an freiem Kohlenstoff. In den Asphalten (Naturprodukten) ist stets ein etwa 2 bis über 12% betragender Schwefelgehalt festgestellt worden, während ein solcher nur in einigen Sorten künstlicher Peche vorkommt und im Maximum kaum 2½% erreicht. In den Naturasphalten findet sich außerdem oft eine recht erhebliche Menge mineralischer Stoffe, insbesondere Calciumcarbonat, Ton oder Sand; die künstlichen Peche sind hiervon entweder ganz frei oder enthalten im anderen Falle meist unter 1% Aschenbestandteile. Nach C. Richardson[1]) bestehen die Naturasphalte aus Gemischen gesättigter, ungesättigter und polycyclischer Verbindungen und deren Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

Das dem analytischen Chemiker meist große Schwierigkeiten bereitende Gebiet der Untersuchung der Peche und Asphalte hat in letzter Zeit zahlreiche Bearbeiter neuer analytischer Methoden gefunden, nachdem man der Asphaltprüfung hinsichtlich ihrer Wichtigkeit für Bau- und andere Zwecke ein gesteigertes Interesse gewidmet hatte. Die Hauptschwierigkeiten liegen in dem noch bestehenden Mangel an scharfen qualitativen Unterscheidungsmethoden für einige der einzelnen Peche, namentlich für solche in diversen Gemischen. Bei diesen versagen nicht selten viele zur Erkennung einzelner Peche sonst gut geeignete qualitative Proben. Quantitative Bestimmungen einzelner Peche in derartigen Mischungen sind bisher noch nicht ausführbar gewesen.

Die bemerkenswertesten Arbeiten aus der Zeitschriften-Literatur der letzten 10 Jahre über die Prüfung und Unterscheidung der Peche sollen nun in aller Kürze angeführt werden.

In Anlehnung an die zur Unterscheidung von Fetten, fetten Oelen, Harzen usw. gebräuchlichen Methoden der Säure-, Verseifungs- und Esterzahlbestimmung, stellten **D. Holde** und **J. Marcusson**[2]) umfangreiche Versuche an, um jene Verfahren auch für die **Unterscheidung der Peche** usw. heranzuziehen. Sie schlugen vor, die Bestimmung der 3 genannten Konstanten sowohl in den alkoholisch-ätherischen Auszügen der Peche als auch in den bei der Destillation derselben über freier Flamme erhaltenen Destillaten auszuführen. Es ergaben sich für 3 in dieser Weise untersuchte Pechsorten z. B. folgende Zahlenwerte:

Bestimmung im alkoholisch-ätherischen Pechauszuge	Harte Fettpeche (Stearin-, Wollpech etc.)	Erdölpeche (auch Braunkohlenpeche)	Steinkohlenteerpech
Säurezahl	1,0—12,0	0,5—3,0	0
Verseifungszahl	16,7—28,3	1,1—6,5	4,8
Esterzahl	9,4—16,4	3,4—5,0	4,8
Bestimmung im 1., 2. u. 3. Drittel d. Destillates			
Säurezahl	5,2 1,1 0,08	0,4 0,4 0,3	11,7 (Gesamtdestillat)

Das Verhalten der Peche und Naturasphalte zu verschiedenen Lösungsmitteln wurde gleichfalls schon öfters zur Identifizierung jener Stoffe versucht; so geben z. B. **J. Kraemer** und **S. Sarnow**[3]) ein analytisches Verfahren zur **Unterscheidung der natürlichen Asphaltbitumina vom Petroleumpech** oder sogenanntem Petroleumasphalt und vom Steinkohlenteerpech an, nach dem Lösungen der betreffenden Bitumens in Schwefelkohlenstoff beim Versetzen mit Terpentinöl oder mit absolutem Alkohol charakteristische Niederschläge und Färbungen geben. Da die Versuche sich jedoch nur auf die folgenden 5 pechartigen Stoffe bekannter Herkunft erstreckten: Bitumen von Trinidad, Dalmatien, Tataros, Petroleumpech und Steinkohlenteerpech, so ist jenes Verfahren für die Feststellung anderer Pech- und Bitumenarten nicht geeignet.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 17 (1898), 13.

[2]) Mitteil. a. d. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1900, Heft 3, 147—156.

[3]) Chem. Revue VII (1900), 6.

Digitized by Google

In einer größeren Arbeit, betitelt „Untersuchungen über Asphalt" beschreiben G. Lunge und V. Krepelka[4]) die Ergebnisse ihrer Versuche, die sie bei Pechen und Asphalten zwecks Ermittlung des spezifischen Gewichtes, Schmelzpunktes, der Dichte der Chloroform-Pechlösungen von bestimmtem Prozentgehalt und der Jodzahl anstellten. Das spezif. Gewicht wurde mit dem Sprengelschen Pyknometer ermittelt. Es zeigte sich bei den Naturasphalten und Petroleumpech ein zwischen 1,03 bis 1,1, bei Teerpechen ein über 1,23 liegendes spezif. Gewicht. Die Schmelzpunktsbestimmung geschah durch den Apparat von Krämer-Sarnow, bot jedoch keine besondere Unterscheidungsmerkmale. Ebenso war dies auch der Fall bei den Volumgewichten der Chloroform-Pechlösungen. Die auf die Peche und Asphalte übertragene, bisher nur bei Fetten und fetten Oelen sowie Harzen benutzte Jodzahlbestimmungsmethode nach v. Hübl ergab in derselben Ausführung für die Naturasphalte und Petroleumpech im Mittel meist unter 50 liegende Zahlenwerte (im Maximum 54), für die Teerpeche Jodzahlen von 64—69.

(Schluß folgt.)

---

[4]) Chemiker-Zeitung 28 (1904) Nr. 15, 177.

Linoleum aus festem Holzöl.

Von Dipl.-Ing. Fritz Fritz in Bremen IV.

Bei den Chinesen und Japanern findet das Holzöl schon seit langen Zeiten[1]) Verwendung, weshalb es einigermaßen verwunderlich ist, daß es erst so spät in Europa bekannt wurde. Erst in den allerletzten Jahren ist der Konsum an Holzöl gewaltig gestiegen, was hauptsächlich durch enorm hohe Leinölpreise hervorgerufen worden ist. In dieser Zwangslage waren die Industrien, die Leinöl verarbeiten, vielfach gezwungen, sich nach Ersatzmitteln umzusehen, und haben teilweise in dem chinesischen Holzöl, nachdem sie gelernt hatten, die Schwierigkeiten seiner Behandlung zu überwinden, ein geeignetes Material gefunden. Bei der Fabrikation der Lacke und Firnisse ist es z. B. in großem Maßstabe als Aushilfsmittel herangezogen worden und dürfte, wenn das Leinöl im Preise wieder sinken wird, nur schwer von dem einmal eroberten Platz zu verdrängen sein. Die überaus leichte Umwandlung des Holzöls in feste elastische Produkte war es, welche in der Linoleumindustrie die Hoffnung nährte, es in großem Umfange als Ersatz des bisher benutzten Linoxyns verwenden zu können. Drei Arten der Überführung des Holzöls in feste Massen sind bekannt; zuerst ist die Einwirkung des Lichtes zu erwähnen, die den Übergang in eine weiße, schmalzartige Substanz nach sich zieht, deren Verwendung aber nicht in Frage kommt, da das Produkt schon weit unter Wasserbadtemperatur schmilzt, um freilich beim Erkalten [illegible] neu zu erstarren. Durch Einblasen von Luft bei einer Temperatur von 40 bis 50° C ohne Zusatz eines Katalysators gelingt es, das Holzöl in einer Zeit von etwa 100 Stunden in den solidifizierten Zustand zu bringen, doch auch dieses Verfahren entsprach nicht den gehegten Erwartungen, weil beim Lagern des festen Holzöls der Oxydationsprozeß noch unter Wärmeentwicklung weiter fortschritt und das Resultat eine harte, wenig elastische Substanz war, die sich teilweise zu Pulver zerreiben ließ und deren Verwendung zur Herstellung von Linoleum ausgeschlossen war. Nebenbei mag mitgeteilt werden, daß sich beim Einblasen von Luft in das Holzöl dessen charakteristischer Geruch nicht verlor, wie es Bang und Ruffin behaupteten[2]), und daß somit die Angaben Ulzers[3]), dessen Versuche in dieser Richtung auch nicht von Erfolg begleitet waren, voll bestätigt werden konnten. Der dritten Methode, nach welcher das Gerinnen des Holzöls in kurzer Zeit durch Erhitzung herbeigeführt wird, wurde schon sehr bald die Aufmerksamkeit der Praktiker zuteil. Im Jahre 1897 empfahl Louis Knoch das geronnene Holzöl zur Darstellung von Linoleum; sein Verfahren bestand nach der britischen Patentschrift 12634 darin, eine Mischung von Korkmehl mit Holzöl so lange zu erhitzen, bis das Gelatinieren eintrat. Ein Erfolg dürfte dieser Arbeitsweise wohl nicht beschieden gewesen sein, da, wie A. Kronstein sehr richtig bemerkt, bei dem Prozeß das Korkpulver verkohlen würde. Es ist im übrigen auch ein wenig glücklicher Gedanke, die Bearbeitung des Öles bei gleichzeitiger Anwesenheit des Korkmehls vorzunehmen, schon die überaus naheliegende Gefahr der Selbstentzündung sollte davon abhalten. Als Nächster beschäftigte sich J. Hertkorn (deutsches Patent Nr. 101538/1908) mit der Verwertung des Holzöls; er glaubte in einer Mischung von 70 Teilen Leinölfettsäure, 20 Teilen chinesischem Holzöl, 10 Teilen Leinöl und 5—20 Teilen Trockenstoffen und Härtemitteln, die er unter eventueller gleichzeitiger Beifügung von Korkmehl und den anderen zur Linoleumerzeugung dienenden Materialien durch Einblasen von Luft zu oxydieren suchte, ein geeignetes Substitut für den Linoleumzement entdeckt zu haben. Darauf machte 1901 A. Kronstein (deutsches Patent Nr. 150681) den Vorschlag, an Stelle des bisher in Verwendung stehenden Linoleumzements geronnenes Holzöl oder Gemische von Holzöl mit anderen Ölen und Harzen, die durch Erhitzen gelatiniert sind, in Benutzung zu nehmen; er behauptete sogar, ein auf solche Weise dargestelltes Linoleum zeichne sich durch ganz besondere Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien gegenüber dem gewöhnlichen Linoleum aus. Seine Angabe kann aber kaum zutreffend sein, da das feste Holzöl sich z. B. in $\frac{n}{1}$ alkoholischer Kalilauge kaum schwieriger löst als das aus dem Leinöl erhaltene Linoxyn. Als Beispiel führt er eine Mischung von 25 kg Korkpulver, 5 kg Farbe und 15 kg geronnenem Holzöl an. Die Ähnlichkeit seiner Mischung mit einem zur Fabrikation von Taylorlinoleum dienenden Rezepte, welches sich aus etwa 24 kg Korkmehl, 3—4 kg Ocker, 15 kg Tayloröl und 150 g harzsaurem Mangan zusammensetzt, fällt deutlich in die Augen. Während Kronstein ausdrücklich versichert, durch Verschmelzen von gelatiniertem Holzöl mit Kolophonium und Kopal erhalte man kein den Linoleumzement ersetzendes Produkt, beschreiben A. H. Dewar und The Linoleum Manufacturing Co. in Staines in der britischen Patentschrift Nr. 5759 vom Jahre 1903 eine angeblich brauchbare Mischung aus 38 Teilen festem Holzöl, 44 Teilen oxydiertem Leinöl, 20 Teilen Kolophonium und 18 Teilen Harzöl, die bei 135° C flüssig werden soll. Sie glauben ferner gute Ergebnisse erzielen zu können, wenn sie vorher das feste Holzöl

---

[1]) G. Hefter, Technologie der Fette und Oele, Bd. II, S. 38 (1908).

[2]) Fahrion, Die Chemie der trocknenden Oele, 1911, S. 263.

[3]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908, S. 663.

Google

schmelzen und dann die anderen Materialien eintragen; Gemenge von 40 Teilen geschmolzenem festen Holzöl, 45 Teilen oxydiertem Leinöl, 10 Teilen Kaurikopal und 2 Teilen Rizinusöl oder von 70 Teilen erstarrtem Holzöl, dem bei 180° C 12 Teile geblasenes Rizinusöl, 15 Teile Harzöl und 7 Teile Kolophonium zugefügt werden, sollen geeignete Vorschriften abgeben. — Erhitzt man beispielsweise nur 25—30 kg chinesisches Holzöl auf etwa 230° C, so bemerkt man eine immer mehr zunehmende leichte Schaumbildung, und wenn der Schaum die ganze Oberfläche des Öles im Kessel erfüllt, was gewöhnlich in einem Zeitraum von 2—3 Stunden der Fall sein dürfte, tritt kurz darauf das Gerinnen ein. Man hat jetzt schleunigst dafür zu sorgen, daß das erstarrte Öl aus dem Kochgefäß entfernt und in möglichst dünner Schicht ausgebreitet wird, da es sich sonst immer weiter erwärmt und schließlich anfängt zu brennen. Trotz aller Vorsicht wird es, worauf schon Hertkorn in seiner deutschen Patentschrift Nr. 101838 hingewiesen hat, meistens kaum für die Linoleumfabrikation zu trockene, poröse Masse darstellen. Es ist nun ein natürlicher Gedanke, daß man, um diesem Übelstande abzuhelfen, versuchen wird, die Reaktion durch Zugabe von langsamer trocknenden und nicht trocknenden Ölen zu mäßigen. Der Erfolg entspricht der Erwartung. Zusätze bis zu 50% an Leinöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Rizinusöl usw. lassen sich zum Holzöl machen, ohne dessen Fähigkeit zu gelatinieren aufzuheben. Häufig wird aber die Zeit, die verfließt, bis das Festwerden erfolgt, bedeutend verlängert. Die Entzündungsgefahr des ausgebreiteten erstarrten Öles vermindert sich aber nicht, auch das Aufgießen von Wasser, was sich nach K. [illegible] bei der Polymerisation des Javaolivenöls (deutsches Patent Nr. 211043) bewährt haben soll, ist ziemlich erfolglos.[4] Um die Kochdauer nicht unnütz in die Länge zu ziehen, kann man zweckmäßig zu der Maßnahme seine Zuflucht nehmen, daß man das Holzöl nur allein bis zu dem Punkte erhitzt, an dem das Gerinnen gerade bevorsteht, und nun plötzlich am besten das kalte fremde Öl oder auch Holzöl zugibt.[5] Die Schaumbildung läßt bei einiger Übung den geeigneten Augenblick recht genau erkennen. Sollte infolge vorzeitigen Zugießens eine Polymerisation nicht eintreten, das Öl also dünnflüssig bleiben, so muß man weiter kochen, bis man zu dem gewünschten Resultat kommt. Trotz alledem läßt sich die Selbsterhitzung und damit die Feuersgefahr nicht vollständig beseitigen; denn Klumpen von Faustgröße zeigen bereits unangenehme Erwärmungserscheinungen. Daher ist es nicht recht einzusehen, wie man diese Übelstände bei Mengen von 1000 kg und mehr vermeiden will, wenn dies bei geringen Quantitäten von 15 kg trotz aller Vorsichtsmaßregeln bisweilen nicht gelingt. Aber angenommen, man habe ein Produkt gewonnen, welches weder zu trocken noch zu weich und schmierig sei, und verfertige jetzt daraus Linoleum. Die Linoleumbahn, die man erhält, gleicht in vieler Beziehung der Taylorware, d. h. sie ist vor dem Trocknen außerordentlich empfindlich gegen Biegen, es bilden sich also sehr leicht Brüche ein. Nach dem Trocknen ist der Zusammenhalt der Ware wohl bedeutend gewachsen, man sieht sich aber bald der überraschenden Tatsache gegenübergestellt, daß das Linoleum infolge von Sauerstoffaufnahme mit der Zeit immer härter und damit unbrauchbar wird. Hätte man vorher noch Kolophonium oder Harzöl, wie einige Vorschriften angeben, dem Öle einverleibt, würde sich der oben geschilderte Fehler nur vergrößert haben. Ganz geringe Mengen an Zement oder Tayloröl lassen sich im Linoleumstoff ohne Schaden durch festes Holzöl ersetzen, und man erhält annehmbare Ergebnisse, wenn man z. B. eine Ware aus 25 kg Korkmehl, 25 kg Zement, 1,5—2 kg polymerisiertem Holzöl und 20 kg Ocker fertigt; sonst aber muß man zu dem Schlusse kommen, daß das Holzöl für die Linoleumfabrikation nicht brauchbar ist. **Heller** hat daher sicher recht, wenn er schreibt: das Holzöl, auf welches so viele Erwartungen in der Linoleumindustrie gesetzt worden sind, hat gänzlich enttäuscht.[6]

---

[4] Ähnlich wie das Holzöl wird das Javaolivenöl, das Öl einer Sterculiacee durch Erhitzen auf 240—250° C fest.

[5] Das zugegossene Öl wird von dem plötzlich in den festen Zustand übergehenden Holzöl adsorbiert.

[6] **Heller**, Technologie der Fette und Öle, Bd. III, Nr 283 (1910).

Ueber das mikroskopische Verhalten der Baumwolle in Kupferoxydammoniak.

(Mit 11 Mikrophotogrammen.)

Von Prof. Dr. A. **Herzog**, Sorau N.-L.

Im besonderen möchte ich über das Verhalten der Formbestandteile der Baumwollfaser in Kupferoxydammoniak nachstehendes bemerken:

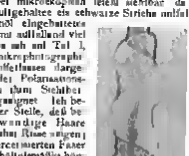
Zellwandung

Die rohe, in Wasser liegende Baumwollfaser zeigt weder in der Quer- noch in der Längsansicht irgend eine nennenswerte Schichtung der Zellwandung. In der Längsansicht hat es manchmal den Anschein, als bestünde die Wandung aus zwei ungefähr gleich dicken Schichten; bei genauerem Zusehen läßt sich jedoch leicht wahrnehmen, daß es sich hier lediglich um die durch das flach zusammengepreßte Lumen getrennten, nach oben hin gebogenen beiden Zellmembranen handelt (Fig. 4). Eine deutliche Schichtung der Zellwandung kommt erst nach Einwirkung quellender Substanzen sehr deutlich zum Vorschein. Unter den letzteren ist Kupferoxydammoniak besonders geeignet; nach dessen Anwendung ist in vielen Fällen eine prachtvolle Spiralstreifung der äußersten Zellwandteile zu beobachten. Die Richtung der Spiralenlinien ist in der Regel eine von rechts unten nach links oben gehende; indessen kommen auch entgegengesetzt gerichtete Linien selbst an ein und derselben Faser vor. Die dem Innenhäutchen zunächst liegenden Wandteile zeigen eine mit der äußeren Begrenzung des Haares parallel gehende, sehr deutliche Längsstreifung. Die spiralige Streifung der äußeren Zellwandpartien hängt augenscheinlich mit der bei roher Baumwolle häufig zu beobachtenden spiraligen Ablösung der Cuticula (Bandform) zusammen. Diese Beziehung ist leicht begreiflich, da die Cuticula lediglich die chemisch umgewandelten äußersten Zellwandschichten des Haares darstellt. Die schraubige Schichtung, welche in der Lagerung der Mizellen ihre Ursache hat, findet auch im Verhalten der Faser im Polarisations- und Ultramikroskop ihre Bestätigung.[1] Die äußeren Wandschichten quellen erheblich rascher wie die dem Innenhäutchen benachbarten und dieses selbst. Die Unterschiede sind

---

[1] A. Herzog, Koll. Zeitschr. 3, Heft 5.

Digitized by Google



namentlich zu Beginn der Quellung sehr deutlich zu beobachten. Während nämlich die äußeren Teile rasch anquellen und sich demgemäß auch stark verkürzen, zeigen die noch wenig gequollenen inneren Teile das Bestreben der Verkürzung nachzufolgen, so daß sie sich in auffallender Weise querfalten. In manchen Fällen führt dieses Bestreben zu einer partiellen Lostrennung von den äußeren Teilen (Spaltbildung). Im übrigen sind beide Teile auch an ihrer verschiedenen Färbung in Kupferoxydammoniak deutlich zu erkennen. Die äußeren Wandschichten sind nur sehr schwach, die inneren sehr deutlich blau gefärbt. Möglicherweise sind an diesem unterschiedlichen Verhalten die inkrustierenden Eiweißsubstanzen der inneren Wandpartien beteiligt, da auch die im Lumen der Faser befindlichen Eiweißreste eine gut wahrnehmbare Blaufärbung zeigen.

Die zarte Innenhaut des Haares gibt sich an manchen Stellen, namentlich dort, wo das Kupferoxydammoniak nicht konzentriert ist, als doppeltkontourierte Haut zu erkennen (Fig. 9). Wiewohl das Innenhäutchen der lösenden Wirkung des Kupferoxydammoniaks etwas länger widersteht wie die übrigen Wandteile, so wird es dennoch nach genügend langer Einwirkung vollständig gelöst. Die größere Widerstandsfähigkeit dürfte einerseits in der schwierigeren Zugänglichkeit der Flüssigkeit überhaupt, andererseits in der partiellen Inkrustation mit Eiweißstoffen ihre Ursachen haben.

Der nach längerer Einwirkung von Kupferoxydammoniak hie und da sichtbare zellige Schlauch besteht, wie verschiedene mikrochemische Reaktionen beweisen, ausschließlich aus Eiweißstoffen, welche das Innenhäutchen von der Lumenseite aus bedecken. Haarstellen, die keinen Wandbelag enthalten, hinterlassen auch niemals ein gefärbtes Häutchen. Analoge Verhältnisse wurden kürzlich von Reinitzer[4]) bei der Flachs- und Hanffaser gefunden. Ich bemerke noch, daß sich im Anfangsstadium der Quellung unmittelbar nach dem Aufbrechen der Haare an mehreren Stellen des Haares rhombenförmige Erweiterungen des Lumens vorfinden, die schon von Hanausek, allerdings nur bei mercerisierter Baumwolle, beobachtet worden sind.

Cuticula

Die nach Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf rohe Baumwolle ungelöst zurückbleibende Cuticula, die bei gleichzeitiger Einwirkung von Rutheniumrot eine prachtvoll karminrote Färbung annimmt und daher bei der mikroskopischen Untersuchung nicht übersehen werden kann, erscheint in verschiedenen mehr oder weniger charakteristisch gestalteten Formen, als deren wichtigsten die nachbezeichneten angeführt sein mögen:

1. faltig zusammengeschobene Ringe (Fig. 1 und 2),
2. glatte oder gefaltete Stücke von unregelmäßig länglicher Gestalt (Fig. 1 und 2),
3. schraubenförmig gedrehte, gleichmäßig breite Bänder, vgl. auch Fig. 5,
4. schraubenförmig gedrehte, in der Breite stark gefältelte Bänder oder Teilstücke von solchen (Fig. 3), und
5. zylindrische Schläuche von verschiedener, z. T. sehr ansehnlicher Länge mit kreisrunden, ovalen oder rissigen Öffnungen in der Wandung; die längeren Stücke in der Regel mannigfach verbogen.

Die beschriebenen Formen habe ich bei den von mir geprüften Baumwollen fast immer, wenn auch in wechselnden Mengen beobachtet. Auffallend viel Cuticulateile waren bei der indischen und chinesischen Wolle vorhanden. Cuticularsäcke beobachtete ich besonders bei der Upland-, Fiji- und Caravonicabaumwolle, seltener waren sie bei den indischen und ägyptischen Marken zu finden, bei 2 Mustern von Nankingwolle fehlten sie ganz.

Nach H. de Mosenthal[5]) ist die Cuticula von kleinen Öffnungen durchbrochen, die durch die Zellwandung hindurch in das Innere der Faser führen. Der genannte Autor glaubt darin eine Erklärung für das Eindringen von Lösungen in das Innere der Faser zu finden. Demgegenüber möchte ich bemerken, daß es mir, in völliger Übereinstimmung mit den Angaben J. v. Wiesners[6]), niemals gelungen ist, Poren, d. h. Öffnungen im anatomischen Sinne, an der Baumwollwandung aufzufinden. Offenbar handelt es sich in den von Mosenthal beobachteten Fällen lediglich um mechanisch deformierte, d. h. etwas zerklüftete Stellen, ähnlich den Verschiebungen der Bastfasern, welche hie und da, wenn auch bei weitem nicht so deutlich wie bei letzteren, zu beobachten sind. Derartige feine Querrisse werden am besten nach Einlegen der trockenen Fasern in Kanadabalsam oder Öl mikroskopisch leicht sichtbar, da sie wegen ihres Luftgehaltes als schwarze Striche auffallen. Eine in Nelkenöl eingebettete Baumwollfaser mit auffallend viel Querrissen habe ich auf Taf. 1, Nr. 4 meines mikrophotographischen Faserstoffatlasses dargestellt. Auch der Polarisationsapparat ist zu ihrer Sichtbarmachung sehr geeignet. Ich bemerke an dieser Stelle, daß besonders dickwandige Haare zur Bildung solcher Risse neigen; auch bei der mercerisierten Faser habe ich sie verhältnismäßig häufig gefunden. Daß es sich bei den erwähnten feinen Spalten zweifellos um äußere mechanische Verletzungen des Haares handelt, geht u. A. schon daraus hervor, daß es mir nicht gelungen ist, sie an mechanisch noch nicht beeinflußten Haaren nachzuweisen. Ich habe zu diesem Zwecke ägyptische Baumwolle im Glashause der höheren Fachschule für Textilindustrie zu Sorau gezogen und die geernteten Kapseln bezw. Haare eingehend in dieser Hinsicht geprüft. Für den Färbeprozeß sind diese Spalten sicherlich ohne praktische Bedeutung, was schon daraus hervorgeht, daß sie nach Einlegen des Haares in Wasser oder Farbstofflösungen infolge der stattfindenden Anquellung der Zellwandung vollkommen unsichtbar werden. Daß auch die Cuticula als solche keinen Einfluß auf den Färbeprozeß ausübt, konnte ich in Übereinstimmung mit Minajeff[7]) feststellen. In einzelnen Fällen, so z. B. bei der Anfärbung mit Safranin, war allerdings eine andere Nuance wie bei der nahezu cuticulalosen Baumwolle (vollgebleicht) zu beobachten. Diese Verschiedenheit ist indessen praktisch ohne nennenswerte Bedeutung, da es sich bei der Färbung der rohen Faser wohl ausnahmslos um dunklere Ausfärbungen handelt, bei denen derart geringfügige Nuancenunterschiede gar nicht zur sichtbaren Wirkung gelangen. Mikroskopisch läßt sich die unterschiedliche Färbung, welche Safranin auf cuticulahaltigen und cuticulafreien Fasern hervorruft, sehr gut an Kanadabalsampräparaten, welche beide

Phot. Prof. Dr. A. Herzog

Fig. 9. Ungebleichte mercerisierte Baumwolle in Kupferoxydammoniak-[illegible] mit [illegible] Cuticulabändern. (Vergr. 200.)

---

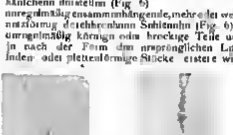
[4] Reinitzer, Archiv f. Chemie u. Mikroskopie, 1911, Nr. 1.

[5] H. de Mosenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. 1904.

[6] J. v. Wiesner, Rohstoffe, 1903, Bd. 2, pag. 265.

[7] Minajeff, Zeitschr. f. Farbenindustrie 1905 Nr. 7 und 1909 H. 6.

Google



Fasern gleichzeitig enthalten wahrnehmen (Abbe'sches Farbenbild).

In allen von mir geprüften Fällen zeigte die Cuticula auf sehr feinen Haarquerschnitten einen ausgesprochen gelben Farbenton, welcher namentlich bei den von Natur aus stark gelb oder rötlich gefärbten ägyptischen Baumwollen in Erscheinung tritt. Die Beobachtung erfolgt am besten an nicht über 5 µ dicken Schnitten, die zweckmäßig in ein farbloses Oel eingebettet werden (Anisöl). Das Farbenbild nach Abbe wird mit einem möglichst farbenreinen Immersionssystem untersucht. **Nach dem Gesagten ist die Cuticula der rohen Baumwolle für die natürliche Färbung mit verantwortlich zu machen.** Die schlechte Benetzungsfähigkeit der rohen Faser durch Wasser und verschiedenen wässerigen Lösungen wird häufig auf Rechnung der Cuticula gesetzt.[1] **Wie man sich aber leicht überzeugen kann, sind es lediglich die Fettsubstanzen des Haares, die die Benetzung verhindern.**

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 6.
Cuticularschlauch einer Baumwollfaser in Kupferoxydammoniak-Lösung gequollen. (Vergr. 200.)

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 7.
[illegible] Baumwollfaser [illegible] Kupferoxydammoniak-Behandlung. (Vergr. 200.)

Extrahiert man nämlich die rohe Faser mit sorgfältig rektifiziertem Aether oder Petroläther, so findet man, daß sie sich bei der nachherigen Einwirkung von Wasser ebenso leicht benetzt wie die auf komplizierten Wegen ihrer Cuticula beraubte Baumwolle. Daß die Cuticula bei der Extraktion vollständig unverändert bleibt, geht aus ihrem mikrochemischen Verhalten namentlich nach der Einwirkung von Kupferoxydammoniak klar und deutlich hervor. Wie die Untersuchungen von **Schunck**[2] gelehrt haben, finden sich in der Baumwollfaser 2 Fettkörper vor, von denen der eine mit Baumwollsamenöl identisch zu sein scheint, der andere, den der Genannte als Baumwollwachs bezeichnet, hat große Aehnlichkeit mit Carnaubawachs; er ist nicht löslich in Alkalien, wird aber durch entsprechend langes Erhitzen nach und nach emulgiert. Wie die Beobachtung lehrt, ist dieser wachsartige Körper in Türkischrotöl löslich, so daß die Faser nach Behandlung mit Rhizinolschwefelsäure leicht benetzbar wird. Nach **Schunck** enthält amerikanische Baumwolle ungefähr 0,48, indische dagegen nur 0,34% Fettkörper. **G. Ambühl**[3] gibt den Fettgehalt der rohen Baumwolle (Gewebe) zu 1,0—1,5% an, den der gebleichten zu 0,05 bis 0,008%.

Werden die nach Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Baumwolle zurückbleibenden Cuticularteile zwischen gekreuzten Nicols geprüft, so erscheinen sie in allen Lagen dunkel. Auch verzögernde Gips- oder Glimmerplättchen, die unter 45° zur Schwingungsrichtung des Polarisators eingeschaltet werden, lassen keine Spur einer Doppelbrechung erkennen. Selbst in solchen Fällen, in denen zufällig mehrere Häute parallel, d. h. optisch gleichsinnig orientiert übereinander liegen, wird das Gesichtsfeld trotz der größeren optischen Dicke nicht verändert. **Dieses Verhalten berechtigt zu dem Schlusse, daß die Cuticula der Baumwolle in der Längsansicht sich so verhält wie ein isotroper, d. h. einfachbrechender Körper.** Auch auf Querschnitten konnte ich, wiewohl hier die Untersuchung mit viel größeren Schwierigkeiten verknüpft und demgemäß in ihren Endergebnissen unsicherer ist, keine Doppelbrechung nachweisen. Mit dem Ultramikroskop von **Siedentopf** geprüft, läßt die Cuticula keine besondere Struktur erkennen, **sie erscheint stets optisch leer.** Berücksichtigt man, daß der eigentlichen Zellwandung der Faser eine ganz ausgeprägte [illegible] Ultrastruktur und außerdem eine verhältnismäßig starke spezifische Doppelbrechung zukommt, so ist das erwähnte abweichende Verhalten der Cuticula ein Fingerzeig dafür, daß bei ihrer Bildung aus den äußersten Zellwandteilen nicht allein chemische, sondern auch wesentliche physikalische Veränderungen in der Lagerung der Mizellen vor sich gehen. Unter den [illegible] der Cuticula zu [illegible] sich wichtigen Eigenschaften der Faser wie Glanz und Festigkeit, [illegible] gebleichte Baumwolle.

Eiweiß

Nach Einwirkung von Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot bleiben die Eiweißstoffe der Baumwollfaser karminrot gefärbt zurück. Sie haben ihren Sitz fast ausschließlich im Kanal der Faser, zum geringeren Teile in der Wandung des Innenhäutchens. Die Formen, in denen sie nach Behandlung mit Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot auftreten, sind die folgenden:

1. gleichmäßig zusammenhängende zellige Schläuche, die den ursprünglichen Wandbelag des Innenhäutchens darstellen (Fig. 6);
2. unregelmäßig zusammenhängende, mehr oder weniger netzförmig durchbrochene Schläuche (Fig. 6);
3. unregelmäßig körnige oder bröckige Teile und
4. je nach der Form des ursprünglichen Lumens fäden- oder plattenförmige Stücke, erstere wie bei

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 8.
Körniger Eiweißfaden einer Baumwollfaser nach Kupferoxydammoniak-Behandlung, Innenschlauch gut sichtbar.

Phot. Prof. Dr. A. Herzog.

Fig. 9.
Bandförmiger Eiweißbelag in Kupferoxydammoniak-behandelter indischer Baumwollfaser. (Vergr. 300.)

---

[1] F. v. Höhnel, Die Baumwolle. 1893.
[2] E. Schunck in Memoirs. Manchester Literary and Philosophical Society.
[3] G. Ambühl, Chem. Zeitg., 1907 pag. 792.

der Flachsfaser mannigfach gewellt, letztere häufig gedreht und gebogen (Fig. 7—9).

Stellenweise ist das Haar völlig frei von Eiweiß. Die oben genannten Formen können nicht selten an verschiedenen Stellen ein und desselben Haares beobachtet werden. Die gewöhnliche, d. h. in Wasser liegende Faser ist zum Studium der schwer sichtbaren Eiweißbestandteile nicht geeignet. Zu deren Sichtbarmachung empfiehlt es sich, die Faser mit einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Safranin anzufärben. Nach kräftigem Spülen in Wasser erscheinen sodann fast nur die im Innern des Haares sitzenden Eiweißstoffe deutlich rot gefärbt, während die Wandung höchstens zart rosafarbenen Ton annimmt. Diese, auch in Kanadabalsam haltbare Färbung eignet sich nicht allein für die rohe, sondern auch für die gebleichte und mercerisierte Faser. Besonders viel Eiweiß konnte ich in den von mir geprüften Fällen bei allen ägyptischen, peruanischen und manchen indischen Sorten (Tinnevelly, Madras) beobachten, auch die Nankingwolle war sehr reich an Eiweiß. Bei den erstenwähnten Baumwollen war das Eiweiß sehr häufig in Form eines [illegible], dem Lumen des Haares entsprechenden welligen Bandes sichtbar. Die Eiweißstoffe der letzterwähnten Baumwolle zeigten eine ausgesprochen gelbbraune, mitunter ins Grünliche gehende Färbung, welche durch Rutheniumrot nur langsam verändert wurde. Die gemachten mikroskopischen Beobachtungen fanden ihre Bestätigung in dem Ergebnis der chemischen Analyse. Stickstoffbestimmungen, welche ich bei einigen Handelsmarken ausführte, lieferten folgendes Resultat:

Tabelle der Stickstoffgehalte verschiedener Baumwollen.

			Stickstoff in %
Indische	Baumwolle	(Comillah) —	0,20
Togo	„	—	0,23
Caravonica	„		0,31
Cambodscha	„		0,34
Upland	„		0,39
W. Madras	„		0,45
Indische	„	(Tinnevelly)	0,45
Aegyptische	„	(Afifi) —	0,51
„	„	(Joanovic) —	0,56

Nach F. H. **Bowman**[1] betragen die Stickstoffgehalte verschiedener Baumwollen 0,29—0,36—0,42%; der in der Mitte stehende Wert ist als mittlerer anzunehmen. **Church** und **Müller** geben den Stickstoffgehalt zu 0,51—0,67% an, bezogen auf einen Wassergehalt von 7,6 bzw. 7,0%. Augenscheinlich finden selbst bei ein und derselben Sorte je nach den Jahren Schwankungen im Stickstoffgehalt statt; so zeigte die Upland-Baumwolle[2] Schwankungen von 0,20—0,54%. Nach **Bowman** rührt der Stickstoff nicht allein aus den Eiweißsubstanzen, sondern auch aus den aus dem Boden aufgenommenen und in den Zellsaft übergegangenen Nitraten her, eine Annahme, die ich nicht bestätigen kann, da es mir nicht gelungen ist, in der unbehandelten Faser Nitrate nachzuweisen.

Bei allen von mir geprüften Baumwollen zeigten die Eiweißsubstanzen eine deutlich gelbe bis gelbbraune Farbe, welche bei Anwendung von Immersionssystemen und weiten Beleuchtungskegeln mit der fast farblosen Zellwandung lebhaft kontrastierte. Nur bei der Nankingbaumwolle waren auch das Innenhäutchen und die übrigen Zellwandteile ausgesprochen gelbbraun gefärbt.

Nach dem hier und a. a. O. Gesagten haben die natürlichen Farbstoffe des Haares vornehmlich in den Inhaltsresten und in der Cuticula ihren Sitz. Dieses Ergebnis steht in vollständigem Einklang mit der Tatsache, daß die von Haus aus deutlich gefärbten ägyptischen Handelsmarken stets auch durch einen hohen Stickstoffgehalt charakterisiert sind (Vgl. obige Tabelle). Zufälligerweise finden sich unter den **Bowman**schen Angaben der Stickstoffgehalte der Baumwollen Zahlen, welche gleichfalls eine Bestätigung des Angeführten liefern:

Aegyptische, weiße Sorte — 0,29%
„ braune „ — 0,42%

Wie die späteren Angaben noch zeigen sollen, gehören die Eiweißsubstanzen der Baumwolle zu den durch Veredlungsprozesse nur unvollkommen entfernbaren Stoffen.

Im Polarisationsmikroskop geprüft, erweisen sich die Eiweißsubstanzen als einfach lichtbrechend.

(Schluß folgt.)

---

[1] F. H. Bowman, The Structure of the Cotton Fibre, 1908.
[2] Bulletin Nr. 33, U. S. A. Dept. Agriculture 1896.

Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren.

Von Ingenieur Josef Foltzer in Metz

(Schluß.)

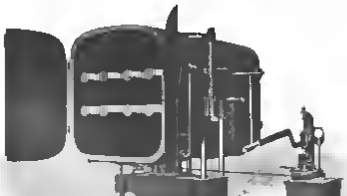
Auch **Lüstriermaschinen** nach Fig. 41 sind in Anwendung gekommen; das Strecken geschieht unter Dampfzutritt und nach dem Trocknen hat man einen hohen Glanz und eine ausgezeichnete, gründlich dauerhafte Streckung der Fäden erzielt. Die Walzen sind drehbar, dazu kann die obere Walzenreihe mittelst hydraulischem Druck gehoben und dadurch eine Streckung erzielt werden. Der Grad der Streckung wird durch einen Pfeil auf einer an der Maschine befindlichen Skala markiert. — Zum Schluß sei noch die **hydraulische Spann- und Trockenmaschine** (Fig. 42) erwähnt; auch hier geschieht die Streckung der Strähne durch Handpreßpumpe und ist der Druck und der Grad der Streckung durch Manometer angezeigt.

* *

Neben den Kunstseiden und den Pferdehaar-Imitaten können mit Zelluloselösungen noch andere Produkte hergestellt werden. — Aus breiten schlitzförmigen Düsen werden **Filmbänder** nach Fig. 43 fabriziert, die besonders für Litzen und Strohhüte Verwendung finden sollen, und nach einem schweiz. Patent (Nr. 37 584) durch Seidenfinish- und Gaufrierkalander mit den verschiedensten Zeichnungen angefertigt werden können. — Man stellt auch Filmbänder her, indem man die Zelluloselösung aus schlitzförmigen Oeffnungen in Fällflüssigkeit auspreßt, oder indem man diese Lösung auf eine Glasplatte, eine Trommel oder ein endloses Band gießt, gut durchfällt, auswäscht und unter Zug trocknet. Diese nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren hergestellten Filme sind sehr stark, schön durchsichtig und brennen nur langsam ab, zeigen aber im nassen Zustande nur geringe Festigkeit und müssen beim Ausfällen, beim Entkupfern oder nach diesen Operationen mit Formaldehyd oder Methylalkohol behandelt werden.

Nach dem D. R. Patent 194506 wird **Film und Kunstleder** (Fig. 44 und 45) in der Weise hergestellt, daß man die Zelluloselösung durch ein schlitzförmiges Mundstück auf eine rotierende Fläche gießt und durch eine Fällflüssigkeit führt. Bevor jedoch die Zellulose in die Fällflüssigkeit eingeführt wird, geht sie vor dem Spalt einer Faser- bzw. Haarblasemaschine vorbei, aus der kurzgeschnittene oder gepulverte pflanzliche oder

Google



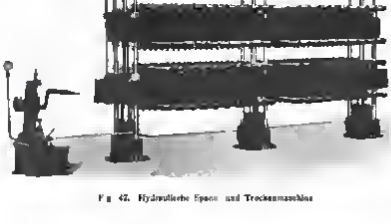


Fig. 41. Hydraulische Einstreich- und Lüstriermaschine

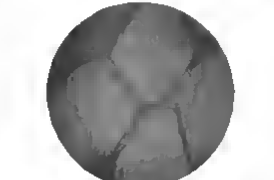
künstliche Fasern oder Haare herausgeblasen werden. Die Zellulosemasse kann aber auch zwischen zwei solcher Faser- oder Haarblasmaschinen vorbeigeführt werden, sodaß das Zelluloseband ein- oder beiderseitig mit Fasern, Haaren-, Faser- oder Haarstaub bestreut wird, die nach Fällung der Zellulose an der Oberfläche des gebildeten Zellulosefilms anhaften und ihm das Aussehen eines Lederersatzes geben. Das Ausfällen geschieht am besten in einer konzentrierten Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Durch diese Arbeitsweise erhält man ein **starres**, sehr starkes Produkt. Will man aber einen **biegsamen** Stoff erhalten, so verfährt man wie folgt: Man löst in ammoniakalischem Kupferoxyd, das sich in einer Mischmaschine befindet, 8 bis 10 Prozent Zellulose auf. Nach der vollständigen Auflösung dieser Zellulose setzt man noch ungefähr 5 Prozent pflanzliche Fasern (Holzstoff u. dgl.) zu; das Ganze wird gemischt, bis man eine homogene Masse erhält, die man wie vorbeschrieben verarbeitet. — Der nach dem **Foltzer**schen Verfahren hergestellte **bestaubte** oder **befaserte Film** kann mit Reliefmustern bedruckt werden und findet besonders Verwendung für Wandbekleidung und Möbelstoffe sowie in der Buchbinderei, bei der Herstellung künstlicher Blumen etc. Eine Maschine liefert 15—20 Meter in der Minute.

Vor einigen Monaten wurde die Herstellung von **Kunsttüll** mit gutem Erfolg von zwei französischen Fabriken im Großbetrieb aufgenommen. — Schon vor mehreren Jahren hat **Adam Millar** in Glasgow Kunsttüll hergestellt, indem er Nitrozellulose aus einer **hin- und hergehenden Capillare** auf ein **endloses Tuch** fallen ließ, wobei sich die einzelnen Fäden in regelmäßigen Abständen kreuzten und durch verschiedene Nachbehandlungen an den Berührungsstellen aneinander hafteten. Mehrere andere Erfinder versuchten auf ähnliche Art oder durch Auspressen tüllartige Gewebe herzustellen, bis **Marius Rulignier** und **H. Pervilhac** in Villeurbanne, Frankreich, nach dem erwähnten **Millar**schen Verfahren ein wirklich verkaufsfähiges Produkt herstellten. Zwei mit Spinndüsen versehene parallele Röhren führen, die eine von links nach rechts, die andere von rechts nach links, eine hin- und hergehende Bewegung aus, wodurch sich die Fäden netzartig auf ein endloses Band ablegen und an den Berührungspunkten verschmelzen. — Eigentlich konnte aber die Herstellung von Kunsttüll erst im Großbetrieb aufgenommen werden, nachdem **Rulignier** und **H. Pervilhac** auf das **Gießen des Stoffes auf geformter Unterlage** übergegangen waren. Die Fabrikation wird wie folgt ausgeführt: Die Masse (Kollodium oder Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung) läuft auf eine in ständige Bewegung begriffene Walze, die mit einer entsprechenden **Tüllgravur** versehen ist; eine Rakel streicht auf der Oberfläche der Walze die überschüssige Zelluloselösung ab,

Fig. 43. Filmband

Fig. 42. Hydraulische Spann- und Trockenmaschine

Digitized by Google



während etwas warm eine Fällflüssigkeit aufgespritzt wird, die die Masse zum Erstarren bringt. Die überschüssige Flüssigkeit tropft vom gegossenen und ausgefällten Tüll ab; derselbe wird an einer weiteren Stelle der Formwalze abgenommen und läuft, von einem endlosen Tuch getragen, zu einer Trockentrommel. — In einem französischen Patent (Nr. 413 236) hat B. Clément eine Maschine zur Herstellung von künstlichem Tüll u. dgl. geschützt. Das Kollodium fließt in dünner Schicht auf einen gravierten Zylinder, der sich dreht und die aufgetragene Masse durch eine Härtungsflüssigkeit führt. Nach deren Passieren kann das fertige Produkt von der Formwalze abgezogen werden; der Zylindermantel wird, bevor das Material von neuem eingebracht wird, an einer anderen Stelle durch Abstreich- und Saugvorrichtungen gereinigt und getrocknet. — Aehnlich verfährt die Compagnie Française des Applications de la Cellulose, die nach dem Kupferoxydammoniak-Verfahren gegossenen Tüll in großem Maßstab herstellt. Die in Nord-Frankreich erzeugten Produkte zeigen, wie Kunstseide, hohen Glanz, weniger Geschmeidigkeit als gewebter Tüll und ebenso wie Kunstseide eine viel geringere Festigkeit. Die Fig. 46 gibt in natürlicher Größe Abbildungen solcher Tüll-Muster. In Fig. 47 ist eine vergrößerte Masche dargestellt, durch die der Zusammenhalt der gegossenen Masse zu erkennen ist. Die Herstellung dieser Tülle geschieht ähnlich wie beim Ratignier-Pervilhac-Verfahren. Ein mit Netzlinien gravierter Metallzylinder gleitet drehend an einem Behälter vorüber, der die Zelluloselösung enthält, sodaß die eingravierten Hohlräume sich mit der Lösung füllen. Der Ueberschuß der Masse wird durch Abstreichmesser entfernt und die übrige Zylinderoberfläche bleibt ganz rein. Entweder wird dann die Zelluloselösung auf dem Formzylinder ausgefällt, entkupfert und abgenommen, oder vor dem Ausfällen auf ein endloses Band abgepreßt, auf dem das Zellulosegebilde anhaftet. Durch ein entsprechendes Gerinnbad werden die übertragenen Gaze in festen Zustand gebracht, wie Kunstseidefäden weiter behandelt und getrocknet. — Der Vorteil dieser Fabrikation ist folgender: in einigen Tagen können mehrere Muster hergestellt werden, während das Herrichten eine sehr langwierige Arbeit in der Tüll-Weberei ist. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist der sehr niedrige Herstellungspreis; die Cie. de la Cellulose, die gegossene Gaze mit einer großen Anlage solcher Tüll-Maschinen herstellt, hat ausgerechnet, daß die Handarbeit sechsmal geringer ist als bei gewebtem Tüll. Der Herstellungspreis des laufenden Meters stellt sich für irgend ein Muster auf ca. Mk. 0,10, der Verkaufspreis auf Mk. 0,35—0,40. Eine Tüllmaschine liefert in 24 Stunden 800 Meter künstliche Gaze, die auch weit ergiebiger sind als gewöhnlicher Tüll, da man dem Kunstprodukt die entsprechende Geschmeidigkeit oder Steifheit geben kann. — Nach den in Nord-Frankreich ermittelten Resultaten setzt sich der Herstellungspreis per Meter wie folgt zusammen:

Fig. 44. Künstl. Filz.

Fig. 45. Kunstleder.

Fig. 46. Gegossener Tüll.

	auf eine Breite von Met. 0,700	auf eine Breite von Met. 1,050
Zellulose, chem. Produkte und Farben	0,0520	0,0664
Arbeitslohn	0,0201	0,0201
Diverse Auslagen und Amortisation	0,0180	0,0180
	Mk. 0,0901	Mk. 0,1045

Mithin würde eine Fabrik von 30 Kunsttüll-Maschinen, wenn 27 Maschinen immer in Betrieb sind, in 24 Stunden 21,600 Met. liefern, und in 300 Tagen 6,480 000 Meter, die, wenn eine Hälfte in der Breite von Met. 0,700 und die andere in der Breite von Met. 1,050 hergestellt werden

Fig. 47. Gegossener Tüll.

$$\frac{6,480,000}{2} \times 0,0901 = \text{Mk. } 291924$$

$$\text{und } \frac{6,480,000}{2} \times 0,1045 = \text{Mk. } 338580$$

also zusammen Mk. 630504 Kosten.

Bei einem Verkaufspreis von nur Mk. 0,25 für die 0,700 Met. breiten Gaze und Mk. 0,30 für die 1,080 Met. breiten Tülls, würde man

3,240,000 × 25 = Mk. 810,000
und 3,240,000 × 30 = „ 972,000
zusammen Mk. 1,782,000
abz. die Herstellungskosten „ 630,504
Mk. 1,151,496 Reingewinn erzielen.

Fig. 48. Künstliches Gewebe.

— Nach amerikanischen Patenten werden ferner auch **künstliche Gewebe** hergestellt (Fig. 48), die gewebten Stoffen täuschend ähnlich sind und einen hohen seidenartigen Glanz aufweisen. Zur Herstellung werden unter anderem Zelluloidlösungen, auch Kunstseideabfälle, sowie andere Abfallprodukte verwendet. Die Anforderungen, welche an solche Kunstgewebe gestellt werden, sind keine geringe und die bis jetzt erzeugten Produkte können diesen Ansprüchen bei weitem nicht für alle Zwecke genügen. Das Aussehen und der Glanz dieser Kunstgewebe sind den Naturprodukten beinahe gleich, hingegen lassen die Festigkeit, besonders im feuchten Zustande, und der Griff viel zu wünschen übrig. Dennoch steht diesen künstlich hergestellten Geweben aus plastischen Massen eine große Zukunft bevor, da es ja in der Textilindustrie genug Fälle gibt, wo es weniger auf die Festigkeit und Geschmeidigkeit als auf den großen Effekt der Ware ankommt. Durch dieses Verfahren wird ein bedeutender technischer Vorteil in der Verkürzung der Herstellungszeit erreicht im Vergleich zu dem bei den langsam laufenden Webstühlen beanspruchten Zeitaufwand. Eine **Kunstgewebemaschine** stellt im Bruchteil einer Minute dasselbe Quantum her, das von einem Webstuhl in einer Stunde geliefert wird. — Es muß jedoch gesagt werden, daß diese Fabrikation sich noch mehr im Versuchsstadium befindet und hat man noch bedeutende technische Schwierigkeiten zu überwinden, bevor man ein voll den erwünschten Eigenschaften entsprechendes Produkt erzeugen kann.

Künstliche Gewebe versucht man ferner nach einem in Ausarbeitung begriffenen Verfahren herzustellen, indem man **Zellulosexanthogenatlösung** sich selbst überläßt; es bilden sich von selbst in der aufgelösten Masse Fasern, die dem Produkt ein stoffartiges Aussehen geben. Dem Gebilde werden dann die Gewebemaschen durch gemusterte Metallwalzen aufgedrückt.

Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzstoffe.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin. (Schluß.)

Gleichfalls eine Ersparnis an Chlorschwefel strebte Dr. **Julius Altschul in Dresden** an (**D. R. Patent Nr.** 84397), indem er ungesättigte Kohlenwasserstoffreste enthaltende Öle zuerst mit Schwefel bei 140—160° C vereinigte und dann die so erhaltenen Schwefelöle mit Chlorschwefel in feste Kondensationsprodukte überführte.

Trinidad-Asphalt, oxydiertes Öl, Vaselin, Schwefel, Schwefelchlorid und vegetabilisches Öl mischt H. **Cyril Percy Greaves in Leeds** (**britisches Patent Nr.** 12829/1897).

Zühl und Eisemann in Berlin mischen Harze oder harzartige Körper (wie Pech, Asphalt oder dergl.) mit chinesischem Holzöl, behandeln die Mischung mit Schwefel oder lösen das mit Chlorschwefel behandelte Holzöl in Harz, Pech, Asphalt u. dergl. auf (**D. R. Patent Nr.** 119635, **österr. Patent Nr.** 7280, **britisches Patent Nr.** 18536/1900). Auf diesem Wege entsteht ein Kautschuksurrogat. Zweckmäßig erhitzt man das Gemisch von Holzöl und Harz usw. auf 200—300° längere Zeit und vulkanisiert es dann. Um einen Guttaperchaersatz zu schaffen, setzen die genannten Erfinder dem Harz, Pech u. dergl. Paraffin und dann erst das Holzöl zu.

Um die nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte bezüglich ihrer Dehnbarkeit und Zerreißfestigkeit zu verbessern, wird ihnen noch Kautschuk bezw. in Naphthalin gelöster Kautschuk oder Kautschukabfall zugesetzt und dann das Naphthalin durch Wasserdampf abgetrieben (**D. R. Patent Nr.** 119637, **österr. Patent Nr.** 7808).

Kunstkautschuk erzielt nach **Peter Bezenin in Petersburg**, wenn man Öl des Helianthus annuus mit Chlorschwefel behandelt, die erhaltene Masse in Benzin löst, mit einer Lösung von Menthol ($C_{10}H_{20}O$) und Isopren ($C_7H_{10}O$) mischt und das Benzin mit Hilfe des Vakuums oder durch Hitze austreibt (**amerikanisches Patent Nr.** 881536, **britisches Patent Nr.** 8953/1906).

Als Zusatz zum Kautschuk soll die Masse Verwendung finden, die Dr. **Reuben Hilton Cheme in London** durch gleichzeitige Behandlung von langsam trocknenden, mit Graphit versetzten Ölen (Raps-, Rübsamenöl) mit Schwefelsäure und Schwefelchlorid bei 45° C (welche Temperatur mit Hilfe eines elektrischen Stromes erzeugt wird) und Auswaschen des hierbei zerteilten und mit Wasser ausgewaschenen Endproduktes mit alkalischen Lösungen gewinnt (**D. R. Patent Nr.** 142273, **österr. Patent Nr.** 1715).

Aus fettem Öl, Gummi und Chlorschwefel erzielten **Mark Sherwin und Hans Mathias Mathiesen in Cambridge** (**Mass.**) elastische, faserige, als Kautschukersatz verwendbare Produkte (**amerikanisches Patent Nr.** 688350).

Zur Vermischung mit Kautschuk oder Gutta

Digitized by Google

parche und die fest gemachten Öle bestimmt, die nach dem Verfahren von Seemmell und Meskett (französisches Patent Nr. 319074, amerikanisches Patent Nr. 724618, britische Patente Nr. 16629/1901 und 9635/1910) durch Mischen von Öl mit Fasermaterial (z. B. ev. im geschlossenen Gefäß erhitzte oder destillierte Zellulose) und Schwefelchlorid erhalten werden.

Um den Faktis nach ihrer Herstellung eine bestimmte Gebrauchsform zu geben, gehen die Firmen Heinrich Loewy in Berlin und Phil. Penin Gummiwaren Fabrik A. G. in Leipzig-Plagwitz derart vor, daß sie die nach den bekannten Verfahren erhältlichen (Faktis-)Massen vor ihrer Erstarrung in entsprechende Formen einbringen (D. R. Patent Nr. 140611, französisches Patent Nr. 326506, amerikanisches Patent Nr. 715466). Nach dem Guß schwindet die Masse nicht und sie enthält keine Stellen, die in absehbarer Zeit zerstört oder hart werden. Auf diese Weise kann man z. B. mit Vorteil Druckkissen für Bruchbandpeloten gießen.

Rudolf Ditmar behandelt die Faktis mit einem sie nicht angreifenden Lösungsmittel für Öl und Schwefel (französisches Patent Nr. 377535).

Gefärbte Gegenstände aus Faktis stellen Dr. Alexander und Poennecky in Köpenick b. Berlin nach dem D. R.-Patent Nr. 235594 dadurch her, daß sie die Einwirkung des Schwefels auf fette Öle durch Abkühlung unterbrechen, sobald die Masse plastisch, knetbar oder zähflüssig geworden ist, dann die Färbung und schließlich die Faktisbildung bei höherer Temperatur vor sich gehen lassen. Eventuell setzen sie im ersten Stadium nur einen Teil des erforderlichen Gesamtschwefels und den Rest erst im späteren Verlauf des Verfahrens zu. Zweckmäßig breitet man die im plastischen knetbaren Zustande erhaltenen Massen in dünner Schicht aus und läßt von außen dann Chlorschwefel einwirken.

Bernsteinkolophonium ist der Hauptbestandteil des Gemisches, aus dem Dr. Heinrich Spetz in Schöneberg und Horst Tiebsen in Berlin ein Kautschukersatzmittel herstellen (D. R.-Patent Nr. 160100, britisches Patent Nr. 17579/1904, österr. Patent Nr. 22844, französisches Patent Nr. 346369, amerikanisches Patent Nr. 786527). Zu diesem Zwecke lösen sie den genannten Stoff in Rizinusöl, geben allmählich Schwefel hinzu und erhitzen auf etwa 180° während etwa 4 Stunden. Dann leiten sie Ozon durch das Gemisch, bis es zähe und kautschukähnlich geworden ist. Hierauf wird in Benzol gelöster Chlorschwefel portionsweise und Kaliumkarbonat zugesetzt und das Gemisch unter 0° C (am besten unter −6° C) gehalten. Das sich bildende Chlorkalium und etwa vorhandene freie Salzsäure werden durch Waschen mit Wasser entfernt und sodann die Masse zwischen Kalanderwalzen, von denen die eine heiß, die andere kalt ist, zerquetscht und zermalmt.

Die Eigenschaften des aus der Hevea Guyanensis gewonnenen Kautschuks soll das Produkt besitzen, das Peter Beresin in Petersburg (D. R. Patent Nr. 194575) in der folgenden Weise gewinnt. Man behandelt Lebertran oder vegetabilische Öle (am besten das Öl der Sonnenblume [Helianthus annuus]) in bekannter Weise mit Chlorschwefel und löst die dadurch erhaltenen Faktis in Benzin. Hierauf gibt man zu der Lösung einen durch Behandeln von reinem Amylalkohol mit Schwefelsäure und Kalk und Alkohol sowie Destillation bei 117° C erzeugten Kohlenwasserstoff und vermischt die Lösung mit einer Lösung von Miterin (Hauptbestandteil des Saftes einer Pflanze aus der Gattung Apocyneae auf Madagaskar, der mit Kochsalzlösung von 2° Bé und Benzin behandelt worden ist) in Benzin. Zweckmäßig läßt man das Gemisch eine Rührvorrichtung passieren. Die alsdann resultierende Masse wird durch Wärme und Vakuum vom Benzin befreit.

Léon Turcet und Georges Neth in Neuilly s. Seine haben gefunden, daß man die aus Chlorschwefel und fetten Ölen entstehenden elastischen Additionsprodukte (weiße Faktis) mit Aminen unter Gewinnung neuer elastischer bis lackartiger Stoffe, die sich polymerisieren und vulkanisieren lassen, behandeln kann (österr. Patent Nr. 47775, britisches Patent Nr. 23668/1909). So wird ein Gemenge von 25 Teilen Anilin und 10 Teilen Leinölfaktis (mit Chlorschwefel hergestellt) in einem im Ölbade stehenden Kessel langsam unter Rühren auf 125—135° C erhitzt, wobei sich die Faktis allmählich auflösen. Hierauf wird noch drei Stunden lang erhitzt und sodann die schwach gelbliche Schmelze in 100 Teile Alkohol gegossen, wobei sich ein feiner gelber Niederschlag bildet, der bald koaguliert und sich in Form eines schwach braungelben zähen Öles absetzt. Schließlich wird das zähe Öl wiederholt mit Alkohol gewaschen, bis es frei von Anilin und salzsaurem Anilin ist. Das getrocknete Produkt kann vulkanisiert und polymerisiert werden.

Andere Ansätze bestehen z. B. aus:

Metachloranilin und Leinölfaktis;
Ammoniak und Leinölfaktis;
Anilin und Faktis aus oxydiertem Leinöl;
Monoäthylparatoluidin und Leinölfaktis;
Metanitroanilin und Rapsölfaktis.

Die nachfolgende Tabelle gibt Aufschluß über die Herstellung noch weiterer analoger Produkte:

Rohprodukte Faktis aus	Temperatur u. Dauer der Operation		Eigenschaften des Produktes	Polymerisation		Vulkanisation			Eigenschaften des Produktes
	t° C.	Stund.		t° C	Stund.	% S.	t° C.	Stund.	
Leinöl 1 T α-Naphthylamin 2 T Terpentinöl 6 T	130—140	6	Weich, klebrig, elastisch, äther- und terpentinöllöslich	110—111	10	11	135	2	Braunschwarz, fest, geschmeidig, elastisch
Leinöl 10 T Metamidobenzoesäure 10 T Xylol 60 T	121	3—4	Schwarzbraun, etwas weich, fadenziehend, elastisch, benzollöslich	—	—	5	135	1½	Braunschwarz, druckfest, wenig fest auf Zug
Leinöl 1 T Acetanilid 2 T Xylol 10 T	132—145	10	Weich, hellgelb, klebrig, fadenziehend, benzol- und nitrobenzollöslich	100—110	8	—	—	—	fest, bräunlich, ziemlich elastisch.

Digitized by Google

Hier sei auch des Verfahrens von **Adolph Sommer in Berkeley (Kalifornien)** gedacht, der haltbare neutrale Verbindungen aus Fettkörpern verschiedener Art und Chlorschwefel herstellt und dabei so vorgeht, daß er den Fettkörper vor dem Zusatz des Chlorschwefels entweder abkühlt oder etwa eine der Menge des Fettkörpers gleiche oder auch diese übersteigende Menge eines Verdünnungsmittels, das weder vom Chlorschwefel angegriffen, noch durch die Reaktionswärme verflüchtigt wird (wie Paraffin, Vaselin, Paraffinöl, Petroleum oder Kokosöl), anwendet und endlich die bei der Reaktion entstehenden Säuren in einem notwendig neutralisiert oder nach Beendigung des Prozesses in dem Produkt durch Luft oder ammoniakhaltige Gase usw. unschädlich macht (**D. R. Patent Nr. 50282**).

Im Anschluß an die vorstehenden mit Schwefelchlorid arbeitenden Verfahren betrachten wir zweckmäßig die zahlreichen anderen auf die Verarbeitung von Ölen und Fetten zu dem besagten Zwecke beruhenden Vorschläge.

Die Rückstände der Destillation tierischer Fette geben mit Schwefel erhitzt nach dem Vorschlage **William Griscom in Bound Brook** brauchbare Kautschukersatzstoffe (**britisches Patent Nr. 22966/1894**).

Ein oxydables, vegetabilisches Öl verarbeitet **Frank Tutton in London** in der Weise auf Kunstguttapercha, daß er es roh oder oxydiert mit Teer oder dgl. mischt und dann in Salpetersäure einträgt (**amerikanisches Patent Nr. 599694, britisches Patent Nr. 26548/1896**).

Der genannte Erfinder hat auch Kopalgummi, Zucker mit Zink oder Bleioxyd oder Salpeter vermischt (**britisches Patent Nr. 15069/1897**).

Durch Zusammenbringen von Hanf-, Lein- und Teeröl, sowie Ozokerit, Walrat (Spermazeti) und Schwefel stellten **Ludwig Danckwerth und Friedrich Sanders in St. Petersburg (D. R. Patent Nr. 9620)** eine künstliche Kautschukmasse her.

Die dadurch erhaltene Masse soll elastisch, zähe, unempfindlicher als Kautschuk und Guttapercha gegen alle äußeren Einflüsse sein und weder durch großen Druck noch durch hohe Temperatur Schaden erleiden.

In einem großen Kessel werden z. B. mittels erhitzten Dampfes oder durch freies Feuer $^1/_3$ eines bestimmten Gewichtsteiles eines aus gleichen Teilen bestehenden Gemisches von Hanf- und Kohlenteeröl oder auch von letzterem allein mit einem zweiten Drittel Hanföl so lange bei 140—150° C erhitzt, bis die Masse die Eigenschaft, sich zu Fäden ziehen zu lassen, erlangt hat. Dann wird Leinöl (als letztes Drittel) zugefügt und zwar zweckmäßig durch Kochen verdicktes. Hierauf setzt man auf 100 Teile des Gesamtgemisches $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ Gewichtsteile Ozokerit mit etwas Walrat zu.

Sodann wird die Masse einer abermaligen mehrere Stunden währenden Erhitzung bei eben genannter Temperatur ausgesetzt und schließlich $^1/_{12}$—$^1/_{10}$ Gewichtsteil Schwefel auf 100 Gewichtsteile der Masse zugegeben.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird in zweckentsprechenden Formen oder in sonst üblicher Weise ähnlich wie Kautschuk verarbeitet.

Bei entsprechender Variierung der Mengenverhältnisse kann man eine härtere Masse als nach obiger Vorschrift erhalten.

Leinöl oder dgl. wird nach dem Vorschlage von **Orazio Lugo in New York (amerikanische Patente Nr. 639926 und 639927)** mit Schwefel und dann mit Wasser erhitzt und schließlich mit Kautschuk gemischt.

Oxydiertes Leinöl kochen und behandeln mit Schwefel zwecks Erzielung eines Kautschukersatzes **J. E. Bedford, Ch. S. Bedford und F. Redaway in Manchester (britisches Patent Nr. 15163/1899)**.

Alaun und Gummi in Spritlösung sowie ev. oxydiertes Öl vereinigt **Edmond Garnier in Camberwell New Road (Surrey) (britisches Patent Nr. 7616/1898)**.

Vegetabilische Fasern werden zusammen mit einem oxydablen Harz oder Harzöl und einem nicht oxydablen Öl (Fischöl) so hoch erhitzt, daß das nicht oxydable Öl zerstört wird. Auf diese Weise entsteht nach **Frederick Lunaplough in Glen Ridge (New Jersey)** ein Isoliermaterial (**britisches Patent Nr. 25420/1897**).

Asphaltteer, Harz, Terpentin und Leinöl mischt und kocht **Hugo Schneider in Straßburg (amerikanisches Patent Nr. 651584, britisches Patent Nr. 19646/1899)** und erzielt auf diesem Wege einen Guttaperchaersatz.

Kornöl, Schwefel und Paraffin sind die Bestandteile, aus denen **William K. Leonard in Piqua (Ohio)** einen Kautschukersatz herstellt (**amerikanisches Patent Nr. 615863**). Weiterhin mischte der genannte Erfinder Korn- oder Rizinusöl, Chlorschwefel, Naphtha und Magnesia mit dem gleichen Erfolge (**amerikanisches Patent Nr. 615864**).

Stearinpech erhitzen **Ludwig [illegible] in Stockholm und Aug. Jurande in [illegible] (Schweden)** mit Schwefel auf 100—175° C und gewinnen dadurch eine Kautschukmasse (**D. R. Patent Nr. 77810**).

Vegetabilisches Öl, Schwefelblumen, flüssigen Teer, Petroleumrückstände und pulverisierten Talk ergeben nach geeignetem Erhitzen nach Angabe der **amerikanischen Patentschrift Nr. 626479 (Percy Carter Bell in Metuchen [U. St. A.])** eine den Kautschuk ersetzende Masse.

Ch. J. Grant in London stellt eine für wasserdichte Überzüge sowie für Dichtungs- und Isolierzwecke usw. geeignete Masse dadurch her, daß er in ein trocknendes Öl event. nach vorherigem Erhitzen einen gereinigten Faserstoff eintaucht, daraus in der Zentrifuge den größeren Teil des aufgenommenen Öles wieder abschleudert, dann die an dem Faserstoff hängenden Ölteilchen mittels eines hindurchgeführten Luftstromes wiederholt behandelt und schließlich die so gewonnene oxydierte Ölmasse samt den Fasern quetscht und verarbeitet (**D. R. Patent Nr. 90086, österr. Patent Nr. 2331** [Oxylin-Werke, Akt.-Ges. in Leipzig]).

Aus vegetabilischen ölhaltigen Produkten (ölhaltige Samen) gewinnt **M. [illegible] in Hamburg** kautschukähnliche Massen dadurch, daß er diese unter Zusatz von oxydierend wirkenden Substanzen (Metalloxyde, Schwefelmetalle) allein oder durch Zufuhr von Sauerstoff in einer erhitzten rotierenden Trommel mit oder ohne Beifügung von Harzen oder Harzölen, insbesondere solchen aus Koniferen, oxydiert (**D. R. Patent Nr. 227750**). Außer ölhaltigen Samen können auch Ölfrüchte oder Ölkuchen in dieser Weise verarbeitet werden.

Asphalt, Goudron (45 %), Kolophonium (40 %), Terpentinöl (10 %) und Leinöl (5 %) sind die Bestandteile des Gemisches, das gekocht nach Angabe der **Patentschrift Nr. 101316 (Ludwig Heinrich Lung in Straßburg i. E.)** ein Ersatzmittel für Guttapercha gibt.

Nach der Erfindung von **Carl Jung, Adolf Brecher und Adolf Kattel in Wien** wird

Digitized by Google

Kasein zur Herstellung einer Isoliermasse mit rohen oder geschwefelten vegetabilischen fetten Ölen mit oder ohne Zusatz von anderen Materialien (insbesondere von Gummi, Kautschuk) oder Harzen oder auch Farbstoffen vermischt (D. R.-Patent Nr. 118952, österr. Patente Nr. 2370 und 4260). Bei diesem Verfahren kann das Kasein in trockenem, teigigem oder gelöstem Zustande Verwendung finden. Die so erhaltene Masse wird in Formen gebracht und nach Zusatz von Schwefel vulkanisiert.

Eine zum Schutze gegen Elektrizität, Wärme und Feuchtigkeit also als Isoliermaterial geeignete Masse gewinnt **William James Cordner** in London dadurch, daß er Rheahanf, Chinagras oder Ramieleinen wäscht, trocknet, degummiert und in eine 15 bis 20° Bé aufweisende Natriumsilikatlösung einbringt, wieder trocknet und sodann in ein fettes trocknendes Öl (Lein-, Terpentinöl) einbringt, das 115° C warm ist. Nach einiger Zeit wird der Ölüberschuß durch eine Schleuderpresse abgeschieden, worauf man die Fasern bei 120° trocknet und endlich fein zerreibt. Das so erhaltene Endprodukt wird mit solchen Stoffen gemischt, die mit ihm eine Isoliermasse ergeben (z. B. gekochtes Leinöl). Der nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Stoff kann auch als Kautschukfüllmaterial Verwendung finden (österr. Patent Nr. 3051, britisches Patent Nr. 20934/1899).

Eugen Hermann und **Stephan Hensel** in Wien mischen ein vulkanisiertes Öl der Fettreihe mit einer Leimsubstanz, die unlöslich in Wasser ist, befreien die Mischung von der anhaftenden Feuchtigkeit, mischen sie mit Kautschuk und vulkanisieren sie (amerikanisches Patent Nr. 657249, britisches Patent Nr. 9543/1897).

Dem Kautschuk sehr nahekommend soll das Produkt sein, das **William Edward Sharpe** und **Reuben H. Chase** in Philadelphia durch Verseifen des mit Schwefel behandelten Leinöls mit Wasser unter Druck bei 160° und nochmaliges Erhitzen (auf 160°) mit Schwefel erzeugen (D. R.-Patent Nr. 112934, britisches Patent Nr. 1881/1899).

Dr. August Poelsing in Charlottenburg geht von Elaeococca-, Rizinus-, Sesam-, Hanf-, Lein-, Baumwollsamen- oder ähnlichen Ölen oder Fisch- oder Robbentran aus und unterwirft diese Stoffe unter Zusatz von wenig Säure der Elektrolyse (D. R.-Patent Nr. 125314). Er wendet hierbei Ströme geringer Spannung, aber hoher Stromstärke an und erzielt dadurch, daß die Öle bzw. Trane zu hellgelben oder braunen elastischen Massen, die als Kautschuk- bzw. Guttapercha-Ersatz oder (bei der Elektrolyse von Leinöl) als Linoleummasse Verwendung finden können.

Nitriertes Lein- oder Rizinusöl verarbeitet **The Velvril Company Limited** in London, indem sie die bei der Nitrierung der Öle erhaltenen Massen erst sorgfältig auswäscht und dann längere Zeit auf etwa 130° an der Luft oder unter event. Zusatz von Oxydationsmitteln erhitzt (D. R.-Patent Nr. 168359, französisches Patent Nr. 348407, britisches Patent Nr. 13306/1903).

(Schluß folgt.)

Referate.

Francis J. H. Beltzer: Die Unterscheidung der Naturfaser und der Kunstfasern mittels Rutheniumrot. (Moniteur Scientifique, Oktober 1911, 633 ff.)

Das Rutheniumrot, nach den Untersuchungen Joly's ein Oxychloridammoniakat des Rutheniums der Formel $Ru_2(OH)_2Cl_4(NH_3)_7 \cdot 3H_2O$, bildet wie viele andere Rutheniumverbindungen eine wässerige Lösung von außerordentlicher Färbekraft. Eine Lösung von 1 : 10000 ist noch tiefrot gefärbt und selbst in der Verdünnung 1 : 5000000 ist eine deutliche Rosafärbung zu beobachten. Schon L. Mangin suchte im Jahre 1893 von diesen gefärbten und färbenden Lösungen des Rutheniums Gebrauch, um bei einer Anzahl von Versuchen Naturfasern verschiedener Art und Herkunft voneinander zu unterscheiden. Von diesen Versuchen ausgehend ist es dem Verfasser gelungen, analog die verschiedenen Kunstfasern durch ihr Verhalten gegen Rutheniumrot zu charakterisieren und dadurch ein neues Agens zu ihrer Erkennung zu finden. Man besitzt zwar im Methylenblau und in einigen Farbstoffen bewährte Mittel, Faserstoffe anzufärben, aber das Rutheniumrot zeigt von diesen färbenden Substanzen abweichende Eigenschaften, die es wertvoll machen. Vor allem ist aus dem gefärbten Material durch Alkohol oder Glyzerin die Färbung nicht herauszuwaschen, sondern vollkommen haltbar, was bei mit organischen Farbstoffen gefärbten Fasern nicht der Fall ist. Die Lösung des Rutheniumrots selbst ist durch Säuren zersetzbar, kann aber durch Alkalien wieder regeneriert werden. Unangenehmer ist die Lichtempfindlichkeit einer solchen Lösung, die unter Lichteinfluß das Ruthenium als braunen bis schwarzen Niederschlag ausfallen läßt, so daß man die Lösung in geschwärzten Flaschen aufbewahren muß oder sie sich am besten erst kurz vor Gebrauch frisch herstellt. Seiner chemischen Natur nach könnte man das Rutheniumrot zu den basischen Farbstoffen zählen, doch besitzt es ganz andere Färbeeigenschaften als diese. Vor allem färbt es Zellulose gar nicht an, sondern geht mit großer Vorliebe an die stets dabei vorhandenen Verunreinigungen der Zellulose und färbt vor allem kräftig die pektinigen und schleimigen Substanzen. Frisch [illegible] Gewebe oder solche, die in Alkohol konserviert waren, bleiben farblos, erhalten aber lebhafte Rosafarbe, nachdem sie mit Alkali oder Hypochlorit behandelt wurden. Ueberhaupt werden vegetabile Membranen nur im Pflanzenschleim gefärbt, während die Zellulose rein und für sich gegen Rutheniumrot indifferent bleibt. Dementsprechend wird rohe ungebleichte Baumwolle schwach rosa gefärbt, weil die sich leicht entfärbende Cuticula noch vorhanden ist; dementsprechend erhalten auch alle jene Fasern, welche aus Pflanzenbast herstammen, wie Leinen, Ramie, Hanf und Jute, eine außerordentlich intensive Färbung. Folgende Uebersicht verzeichnet eine weitere Anzahl Faserstoffe mit ihrem Verhalten gegen Rutheniumrot.

Faser	Färbung	Bemerkung
Rohbaumwolle	Leichtes Rosa	Nach 12 Std. totale Entfärbung
Gebleichte Baumwolle	Keine Färbung	Färbebad unverändert
Gebleichte mercerisierte Baumwolle	Fast keine Färbung	—
Filterpapier aus reiner Zellulose	Fast keine Färbung	—
Gewöhnliches Filterpapier	In einigen Fasern rosa	—
Gebleichter Sulfitholzbrei	Stellenweises Anfärben	Nach 12 Std. noch ungefärbte Fasern
Fichtenholz	Stellenweise Rosa- bis Tiefrotfärbung	Nach 2 Std. Farbverteilung
Rohleinen	Stellenweise Färbung	Nach 12 Std. Farbverteilung
Gebleichtes Leinen	Fast keine Färbung	Nach 12 Std. leichtes Rosa
Gebleichte Wolle	Keine Färbung	Nach 12 Std. keine Färbung
Gebleichte Seide	Keine Färbung	Nach 12 Std. allmählich rosa.

Diese Resultate, die bei der Untersuchung und Identifizierung verschiedener natürlicher Fasern gewonnen wurden, führte durch analoge Versuche an Kunstfasern zu einer Reihe wertvoller Beobachtungen. Durch mikroskopische Untersuchung ist eine Kunstfaser [illegible] von einer natürlichen infolge ihrer verschiedenen Struktur zu erkennen. Auch lassen sich die verschiedenen natürlichen untereinander fast ausnahmslos durch das mikroskopische Bild unterscheiden. Anders ist es bei den Kunstfasern, die mit dem Mikroskop ähnliche, ziemlich unvergleichbare Resultate ergeben. Hier können nur eine Anzahl Reaktionen zusammen Aufschluß geben über die [illegible] Zellulose, über ihre chemische Beschaffenheit und Herkunft. Vor allem ist es das Verhalten gegen basische Farbstoffe wie Methylen-

Google

blau, das deutlich z. B. denitrierte Zellulose von Viskose oder aus ammoniakalischer Kupferlösung gewonnene Zellulose unterscheidet. Immerhin gehört diese Färbereaktion nicht zu den deutlichsten, dagegen gestattet das viel schärfer wirkende Rutheniumrot eine viel sicherere Unterscheidung. Die folgende Darstellung wird das Verhalten der fünf Gruppen von Kunstfasern, die man einteilen kann in 1. Zellulose aus Nitrozellulose, 2. Zellulose aus ammoniakalischer Kupferlösung, 3. Viskose, 4. Zellulose aus Azetylzellulose und 5. ätherisierte Zellulose besonders gegen Rutheniumrot nebst einigen anderen charakteristischen Reaktionen und Eigenschaften zeigen.

1. **Nitrierte und denitrierte Zellulose.** Unter dem Mikroskop bilden nitrierte und denitrierte Zellulose zylindrische Fäden, die sich ziemlich nicht voneinander unterscheiden. Die Dicke der Fäden beträgt ca. 0,08—0,025 mm und in der Mitte zieht sich bei beiden die ganze Länge hindurch ein Kanal von ca. [illegible] der Fadendicke. Außerdem zeigt die Faser oberflächlich einige Risse und Schürfungen, die wohl von der mechanischen Bearbeitung herrühren. Die Unterscheidung von nitrierter und denitrierter Zellulose erfolgt demnach auf chemischem Wege durch besondere Reaktionen der Färbungen. Im allgemeinen ist Nitrozellulose gegen Farbmittel indifferent. Jodjodkalium hinterläßt aber nur schwache Gelbfärbung, angesäuerte Kaliumpermanganatlösung färbt gar nicht an und auch Rutheniumrot gibt keine Färbung. In einem Merzerisierungsbad von kaustischem Alkali von 30° Bé färbt Rutheniumrot die stark gequollene Faser deutlich Rosa, aber diese Färbung verschwindet wieder bei längerem Stehen dadurch, daß die Faser sich allmählich in der Lauge vollkommen auflöst. Methylenblau BB von Fr. Bayer gibt die gleichmäßige Färbung. Nur einige Fasern werden schwach blau, die meisten bleiben farblos. Durch Merzerisieren der Nitrozellulose wird dieses Verhalten weiter nicht geändert. Ganz anders verhält sich dagegen denitrierte Zellulose, die Chardonnetseide, gegen färbende Agentien. Jodjodkalium erzeugt eine starke Violettfärbung, ebenso schnell für Hydrozellulose, wobei der durch die Mitte laufende Kanal besonders tief gefärbt ist. Kaliumpermanganat färbt nur schwach braun, dagegen Rutheniumrot stark rot, besonders jenen mittleren Kanal. Nach 12 Stunden ist Färbung fast gleich geworden und das Bad erschöpft. Durch merzerisierende Lauge quellen die Fasern bis zum 3—4fachen Durchmesser auf und der mittlere Kanal verschwindet. Die Faser wird jetzt nur schwach Rosa gefärbt, da [illegible] wieder ihre Auflösung erfolgt ist. Methylenblau färbt denitrierte Zellulose lebhaft und charakteristisch, und zwar zeigt jetzt der äußere Teil der Faser eine viel intensivere Färbung als der Kanal. Ebenso schön färbt auch Krystallgrün in sodahaltiger glaubersalzhaltiger Lösung. Ebenfalls erzeugt Kongorot ein ausgesprochenes Rot in der Faser, während die violette Säure I BN (B. A. S. F.) sich ohne jegliche Farbenbindung zeigt. Ätherisierte Seide aus Nitrozellulose färbt sich mit den erwähnten Reagentien und Farbstoffen meistens nicht mehr an. Physikalisch läßt sich in der Struktur wohl eine Veränderung wahrnehmen. Der Kanal scheint erweitert und die äußere Wand der Faser zeigt Risse auf, die vorher nicht vorhanden waren. Die Faser bleibt eben, fast wie geschnitten. Jodjodkalium färbt ganz schwach gelb, Permanganat dagegen erzeugt rußähnliches [illegible], gut zur Unterscheidung von Nitrozellulose und ätherisierter Faser dienen kann. Rutheniumrot bleibt ohne Einwirkung selbst bei längerem Kontakt. In Lauge von 25 Bé. quellen hier die Fasern nicht mehr auf und bleiben selbst nach längerem Verweilen darin unverändert. Rutheniumrot färbt aber diese merzerisierte Faser in dauernder besonders im Kanal hervortretender Färbung. Methylenblau dagegen wird von der Faser gar nicht aufgenommen. Von den erwähnten drei Zellulosearten wurden also Nitrozellulose und denitrierte ätherisierte Zellulose nicht angefärbt, die letztere nur von Permanganat, denitrierte Zellulose ganz allgemein gefärbt. Merzerisierende Laugen lösen Nitrozellulose und Denitrozellulose leicht auf und lassen ätherisierte unverändert.

2. **Zellulose aus ammoniakhaltender Kupferlösung.** Physikalisch charakterisiert sich diese Zellulose als eine Faser recht gleichmäßiger Beschaffenheit mit einem Durchmesser von 0,04—0,05 mm. Der die Länge der Faser durchziehende Kanal ist verschwunden oder durchläuft ab und zu eine schwach angedeutete Linie die Faser. Ihre Oberfläche entbehrt der sonst beobachteten Schürfungen und ist regelmäßig und glatt. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigt diese Zellulose ihren besonderen Charakter. Von der starken Färbung mit Jodjodkalium und der schwachen mit Permanganat abgesehen, ist vor allem die intensive Anfärbung mit Rutheniumrot bezeichnend, die auch nach 12stündiger Berührung der Faser mit der Farblösung nicht anders wird. In merzerisierender Lauge quillt die Faser sofort auf und färbt sich blaß rosa, bis die totale Auflösung die Farbe wieder verschwinden läßt. Ätherisierte Kupferzellulose verhält sich gegen Rutheniumrot sowohl als Laugen total indifferent. Die Faser behält vollständig ihre Form. Sie färbt sich nun auch nach der Behandlung mit Lauge und Rutheniumrot dauernd rosa. Auch das Verhalten gegen Methylenblau unterscheidet diese Zellulose vor allem von Nitrozellulose und Viskose. Die letzteren geben bedeutend intensive Färbungen, Kupferzellulose dagegen bleibt vollkommen farblos, auch bei langer Berührung. Krystallgrün und Kongorot dagegen ergeben ähnlich wie bei anderen Zellulosen Färbungen von geringerer Intensität als diese. Als charakteristisch für aus Kupferlösungen gewonnene Zellulose ist also ihr Verhalten gegen Rutheniumrot und Methylenblau hervorzuheben.

3. **Viskose.** Dem äußeren Habitus der Faser nach teilt man die Viskosen in zwei Gruppen ein. Der Unterschied ist bedingt durch die verschiedene Herstellungsart. Die erste Klasse zeigt eine genaue Ähnlichkeit mit Kupferzellulose, die Faser ist regelmäßig, deutlich zylindrisch mit einem Durchmesser von 0,025—0,06 mm und ist ohne mittleren Kanal. Sie entsteht nach dem Vorgange von Stearn in einer Ammonsulfatlösung. Die Ausfällung vollzieht sich hier sehr langsam. Es bildet sich zunächst ein Koagulum, aus dem sich erst nach Säure die Viskose als Faser niederschlägt. Diese Kondensation geht von innen, d. h. einem zuerst gebildeten Zentrum aus, homogen nach außen und erzeugt naturgemäß eine gleichmäßige Faser. Anders bei der zweiten Gruppe. Ihre Herstellungsart bedingt nicht nur die Bildung eines die Mitte durchziehenden Kanals, sondern auch das Entstehen einer Anzahl diesem parallel laufender Rillen. Die Ausfällung erfolgt nach Müller durch Natriumbisulfit. Sie geschieht schnell, die gebildeten Oberflächen umschließen noch Flüssigkeit, die langsamer gerinnt. Die neuen Abscheidungsprodukte setzen sich an die alten an, lassen dadurch in der Mitte einen Kanal frei und bilden zum parallel gehenden Vertiefungen in der Faser. Ganz ähnlich mag auch der Kanal der Faser der Chardonnetseide entstehen, wo durch zu rasche Verdampfung des Lösungsmittels an der Luft eine Unterdruckzone entsteht, die noch Lösung einschließt, welche nach dem Abdunsten jenen Kanal in der Mitte als freien Raum läßt. In ihrem chemischen Verhalten sind die Viskosen der beiden obengenannten Gruppen gleich. Jodjodkalium und Permanganat verhalten sich hier ebenso wie bei Kupferzellulose, das erstere färbt sehr deutlich, das zweite besonders bei längerer Berührung mit der Faser, was besonders markant bei der Viskose der zweiten Kategorie durch starke Färbung der Streifen hervortritt. Rutheniumrot färbt sehr deutlich und schön rosa, unterschiedlich von der Kupferzellulose, der Chardonnetseide oder der Glanzstoff, wobei nach 12stündigem Verweilen in dem Färbebad der Ton nicht bedeutend an Kraft gewinnt. Lauge treibt die Faser gallertartig auf, Rutheniumrot färbt sie dann stark rosa, bis schließlich vollständige Lösung der Zellulose eintritt. Methylenblau gibt mit Viskose ebenfalls eine stärkere Färbung als auf Kupferzellulose, ebenso Krystallgrün und Kongorot. Dagegen verhält sich ätherisierte Viskose gegen alle diese Reagentien vollkommen indifferent. Nur Permanganat wird schnell reduziert, wobei die Faser das bekannte Schwarz annimmt. Auch kaustisches Alkali verändert äußerlich die Faser nicht. Dagegen färbt sich mit Alkali behandelte Zellulose mit Rutheniumrot intensiv rosa. Durch dieses Verhalten läßt sich ätherisierte Viskose von der sich viel schwächer anfärbenden ätherisierten Kupferzellulose unterscheiden, während gewöhnliche Viskose und Kupferzellulose durch das starke Anfärbevermögen der ersteren mit Rutheniumrot und Methylenblau von einander erkannt werden.

4. **Azetylzellulose.** Die mikroskopische Untersuchung der Azetatzellulosen zeigt regelmäßige zylindrische Fasern ohne oberflächliche Rinnen, allerdings mit wechselnden Durchmesser von 0,03 bis 0,08 mm. Der zentrale Kanal fehlt ganz oder ist nur durch eine schwache Linie angedeutet. Den üblichen Anfärbemitteln gegenüber verhalten sich [illegible] die einzelnen Fasern und sogar einzelne Teile derselben Faser verschieden. Permanganat färbt nur wieder typisch anders. Jodjodkalium, Rutheniumrot, Methylenblau und Kongorot werden aber so ungleichmäßig von den einzelnen Fasern aufgenommen, daß neben stark gefärbten Teilen solche von totaler Farblosigkeit liegen. Dabei treten an den gefärbten Stellen sporadisch vorher unsichtbare punktförmige Gebilde auf, welche an der Faser anscheinend anhaften. Neben dieser charakteristischen Unregelmäßigkeit, mit der sich Azetatzellulose färbt, ist vor allem ihr [illegible] und nach Eisessig [illegible] charakteristisch, sowie ihr Verhalten beim Verbrennen wie natürliche Seide, während die anderen Fasern wie Baumwolle verbrennen.

Diese Erkennungsmittel für die verschiedenen Kunstzellulosen, wie sie eingehend genannt sind, stellen immer sichere Normen dar. Aber die äußere Beschaffenheit der Faser kann oft mit der Herstellungsart wechseln, so daß ihr chemisches Verhalten für die Eigenart ausschlaggebend ist. Gerade Rutheniumrot eignet sich wie ersichtlich gut dazu und gestattet auch durch die starke Anfärbung der Oxyzellulose, diese von merzerisierter und gewöhnlicher normaler Zellulose zu unterscheiden.

	Färbung mit		
	Permanganat	Rutheniumrot	Methylenblau
Nitrozellulose	Keine	Keine	Unregelmäßig
Denitrozellulose	Schwachbraun	Stark rot	Lebhaft
Kupferzellulose	Manganschwarz	Schwach	Schwach
Viskose	Schwarz	Intensiv rosa	Stark blau
Azetatzellulose	Lebhaft schwarz	Unregelmäßig	Unregelmäßig.

Friedr. Martin.

Referate aus Second International Rubber and allied Trades Exhibition. Official Guide Book and Catalogue, London 1911 (im Bericht abgekürzt O. G. B. a. C.), bearbeitet von Dr. E. **Kindscher** in Berlin.

H. Wright, Die Lage der Kautschukindustrie (O. G. B. a. C. S. 49—51).

Der jährliche Weltverbrauch an Rohkautschuk beläuft sich auf über 65000 Tons. Dies entspricht einer Produktion an fabrizierten Ar-

Digitized by Google

[illegible] von ca. ½ Millionen Tons. Der Ertrag an Rohkautschuk ist von 30 Tons im Jahre 1827 auf ca. 75000 Tons im Jahre 1910 angewachsen. Von diesen 75000 Tons des vergangenen Jahres lieferte das tropische Amerika 50000 Tons, Afrika 15000 Tons und Asien 8000 Tons. In den letzten 10 Jahren sind nicht weniger als 1400 Millionen Mark für den Anbau von Pflanzungen, auf denen hauptsächlich Kautschukbäume gepflanzt wurden, und für die Ausbeutung und Verbesserung des Wildkautschuks festgelegt worden. Der Ertrag der östlichen Kautschukländer betrug in den Jahren 1901—1910 ca. [illegible], 1000, 1400, 3900 und 8[illegible]00 Tons.

F. Martin: Entwicklung in der Behandlung des Rohkautschuks. (O. G. B. a. C. S. 51—57.)

Die von den Eingeborenen verwendeten Methoden zur Gewinnung des Kautschuks aus dem Latex wechseln nicht nur in den verschiedenen Ländern, in denen Kautschukbäume wachsen, sondern auch in den einzelnen Gegenden. Diese Methoden sind aber im allgemeinen ziemlich roh, was sich in dem wechselnden Gehalt des Rohkautschuks an Fremdstoffen, im Grade der Gärung und der Koagulation zu erkennen gibt. Fremdkörper rühren z. B. von Methoden her, bei denen man die Milch in Vertiefungen des Bodens gießen läßt. Häufig wird der Kautschuk mit Rinde, Blättern, Sand und Erde verunreinigt. Die Klebrigkeit des Rohkautschuks wird oft durch Methoden verursacht, die Salzwasser, Alaun, Schwefelsäure etc. verwenden. Die beste Koagulationsmethode stellt der im Amazonasgebiet übliche Räucherungsprozeß dar. Die Fabrikanten von Kautschuk waren bisher gezwungen, den Rohkautschuk von den Fremdstoffen durch Waschen zu reinigen und ihn vor dem Verbrauch zu trocknen. Die Anwendung von Plantagensorten, wie sie jetzt auf den Markt gebracht werden, macht den Wasch- und Trockenprozeß unnötig. Es wäre gut, wenn bei der Sammlung und Koagulation des Wildkautschuks gleiche Methoden wie für Plantagenkautschuk angewendet würden.

Alden's M. R. (O. G. B. a. C. S. 57.)

Die Firma Alden & Co., London, bringt unter diesem Namen ein Kautschukersatzmittel in den Handel, das aus Gilsonite, einem Bitumen, dargestellt wird, der im Staate Utah, U. S. A., gefunden wird. Dieses Präparat hat dieselbe chemische Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ wie der Kohlenwasserstoff des Kautschuks. Nach der Vulkanisation von Kautschuk-Alden's M. R.-Mischungen lassen sich die Bestandteile nicht durch chemische Analyse vollkommen trennen. Durch Zumischen dieser Substanz soll die Dauerhaftigkeit und die Kraft des Kautschuks erhöht werden. Auch soll der Zusatz das Mischen und die Behandlung auf dem Kalander erleichtern und der Blasenbildung und dem Ausblühen von freiem Schwefel vorbeugen.

Cl. Beadle und F. Stevens: Der Ertrag an Kautschuk. (O. G. B. a. C. S. 61—62.)

1908 betrug die Menge des in den östlichen Kautschukländern gewonnenen Plantagenkautschuks 2000 Tons, während sie 1910 auf 9000 Tons angewachsen war. Während man 1908 noch von Versuchen reden konnte, die die Fabrikanten mit diesem neuen Artikel anstellten, wird er jetzt schon vielfach gebraucht.

Ph. Schidrowitz: Der Fortschritt der Kautschukwissenschaft. (O. G. B. a. C. S. 63—[illegible].)

Eine kurze Zusammenstellung der Arbeiten, die auf dem Gebiete der Kautschukchemie usw. erschienen sind.

W. Freudenberg: Kautschukangebot und Kautschukverbrauch. (O. G. B. a. C. S. 69—70.)

1909 wurden die mit Plantagen bepflanzten Flächen folgendermaßen angegeben: 450000 engl. Acker (1 A. = [illegible] ha) für die östlichen Kautschukländer und 150000 Acker für die übrigen Teile der Welt. Hiervon wurde der 1914—1915 zu erwartende Ertrag auf ungefähr 30—50000 Tons geschätzt. Nach „The India Rubber Journal" beträgt die bepflanzte Fläche in diesem Jahre [illegible]000 engl. Acker. Hieraus berechnet der Verf. den Ertrag an Kautschuk für das Jahr 1914—1915 zu 109000 Tons. Die Weltproduktion an Kautschuk würde dann in diesem Jahre zu 179000 Tons betragen, wenn man den Wildkautschuk in seiner jetzigen Höhe mit 70000 Tons einsetzt. Es ist aber anzunehmen, daß unter dem Einfluß der großen zu erwartenden Mengen Plantagenkautschuks die Wildkautschukproduktion um 30—50% in den nächsten 5 Jahren zurückgeht. Unter dieser Annahme würde der Weltertrag an Kautschuk im Jahre 1914—1915 144000 Tons betragen. Würde nun der Kautschukverbrauch in gleichem Maße wie in den letzten 10 Jahren, so würde er im gleichen Jahre die Höhe von 107000 Tons erreicht haben. Nach Angaben des Präsidenten des Verbandes deutscher Kautschukwarenfabrikanten übersteigt nicht die Menge des wiederverwendeten Altkautschuks diejenige des Roh[illegible] wesentlich. Danach muß man den gegenwärtigen Gesamtverbrauch auf ca. 100000 Tons einschätzen, wovon ca. 60000 Tons auf Rohkautschuk entfallen.

R. Wallace: Quellen des Kautschukertrags. (O. G. B. a. C. S. 73—75.)

Brasilianischer Para ist 25—30% kräftiger als der Kautschuk der östlichen Kautschukländer. Beide Sorten stammen von der gleichen Pflanzengattung ab und sind nur in verschiedenen Teilen der Erde gewachsen. Obwohl nun Klima und Boden bemerkenswerten Einfluß auf die Qualität des Kautschuks haben werden, wird der geringere Wert des Plantagenkautschuks gegenüber Wildpara hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß die Mutterbäume der Paraplantagen von Sumatra, Java, Ceylon und der malayischen Staaten zu der Abart der Hevea gehören, die im Gebiete des Tapajosflusses heimisch sind. Diese Gegend produziert aber die schwächsten Sorten brasilianischen Kautschuks. Auch mag der Unterschied in den Zapf- und Koagulationsmethoden eine Rolle spielen. Viel Schuld trägt die Anwendung kleiner Mengen Säure zur Koagulation, da diese die Kraft des Kautschuks vermindern.

Kolonialamt Brüssel: Anbau und Bearbeitung von Kautschukbäumen im belgischen Kongogebiete. (O. G. B. a. C. S. 84—103.)

Der interessante Bericht enthält die Resultate zahlreicher Zapfungsversuche, die mit Funtumia elastica, Manihot glaziovii, Hevea brasiliensis und Castilloa elastica vorgenommen wurden.

The Government Department Brüssel: Fortschritte der Kautschukindustrie in Belgien. (O. G. B. a. C. S. 91—93.)

Statistischer Bericht über die Unternehmen dieses Gebietes, ihre Produktion und ihren Export.

T. Huber: Fortschritte in der Kautschukindustrie Paras. (O. G. B. a. C. S. 118—127.)

Die Amazonasstaaten. (O. G. B. a. C. S. 128—130).

Die ersten Kenntnisse von der Existenz des Kautschuks auf dem amerikanischen Kontinent erhielt Europa im 16. Jahrhundert. Im 19. Jahrhundert begann der Export von Kautschukwaren wie Hüten, Schuhen etc. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wurden Kautschukgegenstände nach Nordamerika exportiert. Da diese Gegenstände aber unvulkanisiert waren, hatten sie keine große Lebensdauer. Die eigentliche Bedeutung des Kautschuks setzt erst mit dem Jahre 1844 ein, als der Amerikaner Goodyear den Vulkanisationsprozeß auffand.

R. H. Lock: Ceylon und seine Kautschukindustrie. (O. G. B. a. C. S. 137—142.)

E. de Wildeman: Einheimische und fremde Kautschukbäume. (O. G. B. a. C. S. 148—155.)

V. Wilcox: Die Kautschukindustrie in Hawaii. (O. G. B. a. C. S. 1[illegible]1—176.)

H. Powell: Das ostafrikanische Protektorat. (O. G. B. a. C. S. 181—182.) Winke für Ansiedler und Pflanzer.

H. Ridley u. L. Lewton-Brain: Die Straits Settlements und die vereinigten malayischen Staaten. (O. G. B. a. C. S. 201—204.)

Statistische Berichte über die Fortschritte der Kautschukindustrie in den Jahren 1905—1910.

F. W. K[illegible]: Praktische Wissenschaft und praktische Kautschukpflanzung. (O. G. B. a. C. S. 24[illegible]—253.)

Der Kautschukhandel in Frankreich. (O. G. B. a. C. S. 269—276).

Bericht über den Kautschukimport und Export der letzten Jahre.

Altgummi. (O. G. B. a. C. S. 287—290).

Der Altgummi findet in der Kautschukwarenindustrie reichlich Verwendung. Schon Goodyear erkannte 1853 die Nützlichkeit des Altgummis als Füllmaterial von Kautschukwaren. Seit dieser Zeit wird er von den Fabrikanten gebraucht, um ihre Artikel wohlfeil zu machen. Zu diesem Zweck wird der Altgummi fein gemahlen und in dieser Form den Kautschukmischungen zugesetzt. In manchen geringwertigen Fabrikaten finden sich nicht mehr als 10% Neugummi, der nur als Bindemittel für den Altgummi und die anderen zugegebenen Materialien dient. Eine weitere Art der Verarbeitung des Altgummis ist die Regeneration. Man kann die Verfahren, die sich damit beschäftigen, in zwei Gruppen teilen: 1. solche, bei denen der Altgummi mit Alkalien und anderen schwefelentziehenden Mitteln behandelt wird, und 2. solche, bei denen man ihm Öle oder Harzverbindungen zugibt und ihn dann hohen Temperaturen aussetzt. Der Zweck dieser Verfahren ist die Entfernung von freiem Schwefel und Mineralstoffen aus dem Altmaterial. Man erhält so eine plastische Masse, die dann wieder vulkanisiert werden kann. Endlich werden aus Altgummi auch Gegenstände ohne jeden Zusatz von Neugummi hergestellt, indem man das Altmaterial unter Druck höheren Temperaturen aussetzt und ihm andere Formen gibt.

W. Esch: Gereinigter Kautschuk. (O. G. B. a. C. S. 2[illegible]—295.)

Alle Rohkautschuksorten enthalten in größerem oder geringerem Maße einige Bestandteile: Fremdkörper, Harze, Eiweißstoffe und Feuchtigkeit. Die Kautschukwarenfabrikanten bevorzugen einen reinen Kautschuk, der nur einen geringen Betrag von Harzen enthält. Von den Kautschukbäumen, die dem Pflanzer zufriedenstellende Resultate geben, liefern glücklicherweise [illegible] einen harzarmen Kautschuk. Die Methoden nun, die zu befolgen sind, um einen gut gereinigten Kautschuk aus dem Latex zu erhalten, sind von der Natur der Bestandteile, die er enthält, abhängig. Durch sorgfältige Auswahl der Bäume stellen sich der Gewinnung eines harzarmen Rohprodukts keine Schwierigkeiten entgegen. Ein Gehalt an Eiweißstoffen wird von den Fabrikanten schwerlich als Verunreinigung angesehen. Eine Entfernung derselben ist auch nach D. Spence und J. C. Galletly praktisch unmöglich. Durch sorgfältiges Filtrieren des Latex sind die Plantagen in der Lage, ein Rohprodukt zu liefern, das von mechanischen Verunreinigungen frei ist. Die Feuchtigkeit von Plantagensorten besteht gewöhnlich nur aus Wasser, da es sich gezeigt hat, daß der Kautschuk den Einfluß von Hitze und Druck besser verträgt, wenn das Serum und Rückstände von Koagulationsmitteln so weitgehend als möglich entfernt sind. D. Spence konnte nun zeigen, daß es nahezu unmöglich ist, die letzten Spuren von Säuren, die als Koagulationsmittel benutzt wurden, zu entfernen, und daß Spuren derselben genügen, unter dem Einfluß von Wärme den Kautschuk klebrig zu machen. Daher sind flüchtige Säuren als Koagulationsmittel weniger gefährlich. Als bestes derartiges Mittel hat man jetzt Kohlensäure [illegible] selbst bei niederen Tem-

Digitized by Google

peraturen flüchtig ist. Der Gebrauch von Schwefelsäure, Salzsäure, Flußsäure (Pur[illegible]), Zitronensäure etc. sollte man aufgeben. Zur Entfernung von eingeschlossenem Schmutz genügt es, den Kautschuk zu zerkleinern und ihn dann mit verdünnten Alkalilösungen zu waschen.

G. Spiegel, Die Zukunft der Kautschukproduktion. (O. G. k. u. C. S. 310—315.)

L. Hall, Entwicklung und Fortschritte der deutschen Kautschukindustrie. (O. G. B. u. C. S. 3[illegible]—3[illegible].)

Die erste Kautschuk verarbeitende Fabrik Deutschlands wurde 1821 von F. Fonrobert in Finsterwalde in der Lausitz gegründet. Von einer eigentlichen Gummiindustrie kann man aber erst reden, nachdem der Amerikaner Charles Goodyear 1839 den Vulkanisierungsprozeß erfand und 1852 den Weg zur Herstellung von Hartgummi zeigte. Die erste deutsche Hartgummifabrik ist die von H. C. Meyer begründete. Ihr folgte die Firma Dr. Traun & Söhne. 1856 wurde von den Hutchinsonwerken Mannheim und der Kautschukwarenfabrik Harburg-Wien die Fabrikation von Gummischuhen aufgenommen. Die erstgenannte Firma begann 185[illegible] auch mit der Herstellung von Weichgummiwaren. Ebenso wurde von diesem Werke zuerst [illegible] oder Kautschukersatzstoff [illegible] gebaut hat. Große Fortschritte machte die deutsche Gummiindustrie in den Jahren 1871—78. Während dieser Zeit entstand eine große Zahl bedeutender Fabriken dieser Art wie Voigt & Winde, Continental Caoutchouc und Guttapercha Compagnie (1871), Metzeler & Co. (1871) usw. Jetzt bestehen in Deutschland an 150 Gummiwarenfabriken, die kleinen nicht mitgerechnet, die an 10000 Arbeiter beschäftigen. Der Wert der jährlich fabrizierten Artikel beträgt an 300 Millionen Mark. Der Kautschukimport belief sich 1890 auf 13800 Tons und wuchs bis zum Jahre 1910 bis auf 333[illegible] Tons. Der Export an Fabrikationsartikeln betrug 1898/99 2265[illegible]000 Mark und erreichte 1910 die Höhe von 66851000 Mark.

A. Albrecht, Deutschlands Kautschukhandel. Statistischer Bericht. (O. G. B. u. C. S. 322—324.)

F. Frank, Sind für Plantagenkautschuk Standard-Handelsmarken notwendig? (O. G. B. u. C. S. 325—329.)

Es ist handelsüblich, die verschiedenen Kautschuksorten nach äußeren Kennzeichen zu unterscheiden und zu bewerten. Ein Hauptgrund hierfür ist die Tatsache, daß sich die Latexe der einzelnen Kautschuk liefernden Pflanzen hinsichtlich ihrer Beschaffenheit verschieden verhalten. Durch die abweichende Behandlung ist der Unterschied in dem äußeren Ansehen der Sorten bedingt. Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß sich die Endprodukte verschiedenen Ansehens, verschiedener Gestalt, Zubereitung und Art der Verpackung außerordentlich [illegible] hinsichtlich ihres technischen Wertes verhalten. Für den Fabrikanten ist es aber sehr wichtig, ein möglichst gleichförmiges Endprodukt zu verwenden, da jeder Kautschuksorte für die Zwecke der Fabrikation eine besondere Qualität eigen ist und eine bestimmte Art Rohkautschuk nicht leicht durch eine andere ersetzt werden kann. Anders liegt es bei Plantagenkautschuk. Auch hier spielt die Art der Behandlung des Latex eine große Rolle. Aus Geschäftsinteressen erscheinen nun Plantagensorten, speziell Heveasorten, in allen erdenklichen Gestalten auf dem Markte, die aber nicht nur äußerlich, sondern auch bezüglich ihres technischen Wertes sehr verschieden sind. Der Erfolg war, daß der Fabrikant eine ungünstige Ansicht von diesen schön und gut aussehenden Produkten gewann. Der Grund für die Verschiedenheit des Wertes einer Plantagensorte liegt in dem Fehlen von Vorschriften zur breiten Unterlage und in dem plötzlichen und sehr oft unzulänglichen Wechsel der Koagulationsmittel. Eine Minderwertigkeit von Plantagenkautschuk gegenüber Wildkautschuk ist durch nichts angezeigt; der [illegible] liegt in dieser Ungleichmäßigkeit, die schon bei einer Sorte Plantagenkautschuk zu finden ist. Die Schwierigkeit, diese Rohmaterialien zu verwenden, da ein gleichmäßiges Produkt benötigt, [illegible] fabrikatorischen Schwierigkeiten verbunden zu sein. Für den Pflanzer ist es daher notwendig, daß er weiß, [illegible] kennt, [illegible] gleichmäßig und Normalien [illegible] zu bewerten. Unumgänglich für die Festlegung dieser Standartmarken ist, [illegible] Art der Zubereitung [illegible] wird, wenn nur die erhaltene Qualität gleichmäßig [illegible] ist. Jede Normenqualität muß eine bestimmte [illegible] Handelsmarke erhalten. Für die Festlegung der Normalqualitäten macht der Verfasser weitgehende Vorschläge.

D. Tadikapa, Kautschuk an der Goldküste. (O. G. B. u. C. S. 356—3[illegible].)

R. Tromp de Haas, Kautschuk und Guttapercha in Niederländisch Ostindien. (O. G. B. u. C. S. 36[illegible]—3[illegible].)

W. Esch, Bestandteile von Kautschukmischungen. (O. G. B. u. C. S. 4[illegible]—456.)

Ausschlaggebend für die Zusammensetzung von Kautschukmischungen sind folgende Punkte: Der Verwendungszweck, dem der fertige Artikel dienen soll, die Farbe und Beschaffenheit der Oberfläche, die die fertige Ware erhalten soll, das spezifische Gewicht der Mischung und der Preis, zu welchem die Kautschukgegenstände in den Handel gebracht werden sollen. Zunächst ist die Wahl des zu verwendenden Rohkautschuks vorzunehmen und man achte hierbei auf die Eigenschaften, die die fertige Ware erhalten soll, besonders [illegible]. Bester Rohkautschuk ist zu [illegible] und kann [illegible] werden, wo es unbedingt notwendig ist (Gummifäden). Glänzende und polierte Hartgummigegenstände erfordern einen Kautschuk, der sich [illegible] waschen läßt. Für schwimmende Gummiwaren dürfen nur Sorten gebraucht werden, die auch der Vulkanisation mit der nötigen Menge Schwefel auch noch schwimmen, was nicht immer der Fall ist. Z. B. schwimmen [illegible]kautschuksorten nicht, nachdem man sie mit 10% Schwefel in der Presse vulkanisiert hat. Diese Sorten ziehen sich während der Vulkanisation zusammen, was teilweise, wenn nicht ganz dem Vulkanisationskoeffizienten zuzuschreiben ist. Waren, von denen ein hoher Festigkeitsgrad verlangt wird, enthalten Bleiglätte oder Magnesia, die eben alle ein Zusammenziehen des Kautschuks bewirken. Magnesia kann in schwarzen Kautschukwaren Verwendung finden, dagegen nicht Bleiglätte in weißen, da diese während der Vulkanisation mit vorhandenem Schwefel schwarzes Bleisulfid liefert. Außerdem erfährt die Anwendung von Bleiglätte noch Beschränkungen, da es das spezifische Gewicht erhöht und ihr Gebrauch in gewissen Fällen aus hygienischen Rücksichten verboten ist. Kalk, der früher viel für Kautschukmischungen verwendet wurde, macht den Kautschuk porös und ist deshalb von Magnesia mehr und mehr verdrängt worden. Magnesia hat vor Bleiglätte den Vorzug, nicht gesundheitsschädlich zu sein. Außerdem hat sie keinen Einfluß auf die Farbe des Kautschuks und erhöht das spezifische Gewicht desselben nicht so wesentlich als es die Bleiglätte tut. Bleiglätte und Magnesia eignen sich gut zur Beförderung der Vulkanisation von weichen und harzigen Kautschuksorten, sowie von Mischungen, die erweichende Bestandteile wie Oele, Paraffin, Pech etc. enthalten. Oele etc. werden Mischungen zugegeben, die große Mengen mineralischer Bestandteile, wie Baryt, Kreide und besonders Lampenruß enthalten, um ihnen für den Mischungsprozeß die nötige Plastizität zu geben; auch verringern sie die [illegible] solcher Mischungen. Die gebräuchlichsten Farben für Kautschukwaren sind schwarz, weiß, rot und selten grün. Schwarz wird durch Anwendung von Lampenruß, Schwefelblei, Eisenoxyduloxyd und Pech erzielt. Auch schwarzer „Mineral-Rubber" wird in sehr großen Mengen verwendet. Rote Farbe geben Zinnober, „Krupps Goldschwefel", gewöhnlicher Goldschwefel und Eisenoxydfarben. Weiß erzeugt man durch Zusatz von Zinkoxyd, Antimonoxyd, Schwefelzink, Baryumsulfat resp. Lithopone. Grüne Artikel enthalten Chromgrün, „Vulkangrün" und Guignets Grün. Als Füllstoffe werden Kreide, Baryt und Kaolin verwendet, in einigen Spezialfällen auch Kieselguhr, „Almido" oder „Talk". Dem Hartgummi setzt man feinen Sand, pulverisierten Ton und pulverisierten [illegible] zu. Als Füllstoffe dienen auch braune und weiße Faktisse sowie gemahlener und regenerierter Kautschuk. Asbest, Harze, [illegible] etc., Schellack und andere Harze werden zur Hartgummifabrikation verwendet. Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat werden für Mischungen der Kabelindustrie gebraucht. Auch die Art der zu wählenden Füllstoffe hängt vom Verwendungszweck der fertigen Waren ab. So dürfen Artikel, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, kein Blei noch Zinkverbindungen enthalten, die in verdünnter Essigsäure löslich sind. Für säurebeständige Kautschukartikel müssen säurebeständige Füllstoffe wie Baryt etc. gewählt werden usw. Um die Aufnahmefähigkeit des Kautschuks für Wasser so viel wie möglich zu reduzieren, setzt man „Mineralrubber" oder Paraffin zu. Unter Mineralrubber versteht man einen Asphalt, der frei von Asche und arm an Schwefel ist. Sehr große Mengen Mineralrubber machen den Kautschuk lederartig. Oele gibt man Mischungen zu, die Bestandteile enthalten, die den Kautschuk porös zu machen pflegen. Gute Kautschukwaren enthalten keine oder nur sehr wenig Oel, ausgenommen Hartgummi. Auch Ceresin und Wachse werden Kautschuk zugemischt, letztere besonders dem Hartgummi. Zum Schlusse beschreibt Verf. noch einige Verfahren zur Herstellung von [illegible]sorten.

F. A. Stockdale, Balata und Kautschuk in Britisch Guiana. (O. I. R. u. C. S. 421—[illegible]27.)

Mimusops globosa, der Baum, der die Balata liefert, ist in der ganzen Kolonie zu finden. Man ritzt ihn mittels eines Messers und sammelt den Latex in Calabassen. Der Ertrag der Bäume ist [illegible]; allmals geben sie über eine Gallone (= 1,5 l) Latex pro Zapfung, was etwa 7% trockener Balata entspricht. Der so gewonnene Latex koaguliert in flachen Gefäßen. Die Balata wird abgezogen und getrocknet. Die annähernde Zusammensetzung trockener Balata dieser Kolonie ist folgende: Gutta 50,7%, Harz 44,8%, Eiweißstoffe 3,9%, Asche 0,6%. Der in Britisch Guiana gewonnene Kautschuk [illegible] von einheimischen Sapiumarten. Die Analyse gut zubereiteten trockenen Materials ergab folgende Werte: Kautschuk 91,4%, Harz 1,6%, Eiweißstoffe 3,2%, Asche [illegible],6%.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 238843 vom 3. 12. 08. Henry Louis Joseph Chrestien in Lyon, Fr. Verfahren zur Darstellung von gemischten Kondensationsprodukten aus Zellulose und Eiweißkörpern, die zu Lösungen zur Verarbeitung auf Kunstfäden geeignet sind. Man behandelt Eiweißstoffe oder solche enthaltende Körper zunächst mit Alkalien und läßt die hierbei gebildeten Alkalialbuminate mit Schwefelkohlenstoff [illegible] und vermischt die so erhaltenen Kondensationsprodukte mit Zellulosexanthogenat. Ebenso läßt man auf Gemische von Alkalialbuminaten und Alkalizellulose Schwefelkohlenstoff einwirken. Die flüssigen Eiweiß-Zellulosexanthogenester bringt man durch Ansäuern zum Aus-

Digitized by Google

fallen bzw. Gerinnen. Zweckmäßig verwendet man reine Eiweißkörper oder auch Fibrin, Kasein, Myosin, Keratin, Woll- und Seidenabfälle, tierische Haare, Horn, Haut, Leder, Pflanzeneiweiß und einige ähnliche Körper. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel
(Patentklasse 22.)

D. R.-Patent Nr. [illegible] vom 25. 4. 1908. Emanuel Nau in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Schellackersatz. Gereinigte [illegible] wird mit mit verdünnter Salpetersäure behandelter Stärke verkocht und die dabei erhaltene Lösung unter Zufügung von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure eingedickt. Das neue Produkt eignet sich in Pulverform als Bindemittel für plastische Massen und zur Steifung weicher Gegenstände. Es ist gut löslich und leicht schmelzbar. K.

D. R.-Patent Nr. [illegible] vom 1. 11. 1908. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig und Walter Ostwald in Rerdow Kr. Lebus. Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Sauerstoffaufnahme sowie der Zersetzung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Ölen, Fetten und flüchtigen Lacken sowie deren Produkten in regelbarer Weise. Die genannten Stoffe werden mit einem Zusatz von neutralen oder basischen aromatischen Stickstoffverbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind (wie Pyridin, Chinolin, Anilin, Dimethylanilin usw.) oder Gemischen von solchen in beliebiger, zweckentsprechender Weise versehen oder mit ihnen behandelt. Auf diesem Wege kann man die Lacke, Firnisse, Farbenmassen und dergl. in ihrer Trockenfähigkeit und Streichfähigkeit regulieren und sogar unveränderlich machen. Ferner kann man dadurch das Brüchigwerden von Linoleum und Wachstuch, das Rissigwerden und Abblättern von Farbenanstrichen aller Art verhindern. Endlich ermöglicht das Verfahren ohne Benutzung ausländischer Produkte wie Kautschuk, Elemi usw. aus einheimischen, wohlfeilen Stoffen Produkte von beliebigen Eigenschaften zu erzeugen. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 237 [illegible] vom 20. 11. 1909. (Zusatzpatent [illegible] vom 4. 12. 1907). Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Die Reaktion zwischen den Phenolen und dem Formaldehyd wird bis zur Bildung einer in Alkohol oder Glyzerin unlöslichen, in Phenolen oder Azeton aber noch quellbaren, bei gewöhnlicher Temperatur harten, in der Hitze weich und elastisch werdenden Zwischenproduktes fortgeführt. Letzteres wird nach Erteilung der endgültigen Form bis zur Bildung des Endproduktes erhitzt. K.

D. R.-Patent Nr. 239 [illegible] vom 16. 10. 1909. Léon Terrel und Georges [illegible] in Neuilly sur Seine, Fr. Verfahren zur Herstellung von Massen, die durch Polymerisation oder Vulkanisation in ihren Eigenschaften beliebig verändert werden können. Man läßt auf die Reaktionsprodukte von Halogenschwefelverbindungen mit Fettkörpern bei über 60° liegenden Temperaturen Ammoniak oder Amine oder Substanzen, die leicht Ammoniak oder Amine abspalten, in Gegenwart oder Abwesenheit von Stoffen, die die Reaktion zwischen Amin und Halogenderivaten begünstigen, einwirken (z. B. Natriumazetat, Kalziumkarbonat, Kupferchlorür usw.). Als Fettkörper kommen hier in Frage Lein-, chinesisches Holz-, Mohn-, Mais-, Baumwollsamen-, Sesam-, Raps-, Arachis-, Oliven-, Rizinusöl, Fischtran, [illegible] und Palmkernöl, ferner die oxydierten, geschwefelten, oxydierten und geschmolzenen oder nitrierten fetten Öle, kurz alle fetten Öle und Fettkörper, die mit Chlorschwefel Additionsprodukte liefern. Als Amine seien genannt: Anilin, Naphthylamin, p-Chloranilin, p-Nitranilin, Dinitroanilin 1. 2. 4, [illegible], Phenylhydrazin, p-Aminophenol, p-Aminobenzoesäure, Sulfanilsäure, Amidonaphtholmonosulfosäure G oder deren Salze, Monomethylamin, Diphenylamin usw. K.

D. R.-Patent Nr. 239 580 vom [illegible] 1. 1910. [illegible] in Florenz, Italien. Verfahren zur Behandlung von Knöpfen aus Dumpalmennuß. Die in bekannter Weise durch Waschen mit Seifenlösung entfetteten Knöpfe werden mit Hilfe einer Natriumaluminatlösung gebleicht, gewaschen und sodann gegebenenfalls in eine Kaliumpermanganatlösung gebracht, in welchem Falle nach abermaligem Waschen eine Nachbehandlung mit einer Natriumbisulfitlösung erfolgt. Hierauf werden die Knöpfe mit einem Lack überzogen. K.

D. R.-Patent Nr. 239 [illegible] vom 19. 8. 1910. Internationale Zelluloseester Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Formylzellulosen werden in Milchsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösungen zum Erstarren gebracht. Ebensogut vermischt man Lösungen von Formylzellulose in Ameisensäure mit Milchsäure und destilliert die Ameisensäure in geeigneter Weise ab. Die sich ergebenden plastischen Massen können mannigfache Verwendung finden. K.

[illegible] Nr. [illegible], Französisches Patent Nr. 428 861. Robert [illegible] in Hamilton. Behandlung der Milchsäfte von Kautschuk oder dgl. Der Milchsaft wird zwecks Koagulierung mit Methylalkohol und Aethylalkohol behandelt und zwar zweckmäßig in Form eines dünnen Strahles in den Alkohol eingeführt. K.

Britisches Patent Nr. 12221/1910. Dr. Johann [illegible] in Wien. Verfahren zur Herstellung von Platten und Röhren. Mineral- und Fasersubstanzen werden gemischt und erhitzt auf 100 bis 300° C und mit Schwefelverbindungen enthaltendem Pech erhitzt, dann wird die Mischung in die Form der Platten oder Rohre gepreßt. Man nimmt z. B. 30 kg feinen Formsand, [illegible] kg zerkleinerte Asbestfaser und 45 kg auf 120° C erhitztes Kohlenteerpech und erhöht die Temperatur allmählich auf [illegible]° unter konstantem Rühren und allmählichem Hinzufügen von weiteren [illegible] kg Pech. K.

Britisches Patent Nr. [illegible] v. J. 1910. Rütgerswerke Aktiengesellschaft in Berlin. Herstellung geformter Gegenstände, wie Knöpfe oder ähnliche Körper. Um Körper aus künstlichen oder natürlichen Harzen mit farbigen Mustern zu versehen, wird das Material in Pulverform durch Pressen in Formen z. B. mit einer Tablettenmaschine in die gewünschte Gestalt gebracht, sodann durch Prägen, Bemalen, Aufspritzen usw. gemustert und endlich in der erforderlichen Weise gehärtet. Das Verfahren eignet sich besonders für die Verarbeitung von Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Phenolen, da diese nach der Härtung zur Aufnahme von Farben nicht porös genug sind. H.

Französisches Patent Nr. [illegible] (Zusatz zu Patent Nr. 427173). Albert [illegible]. Verfahren zur Reinigung [illegible]. Man verwendet ein Gemisch von Phenol, Kresol und Pyridin. K.

Französisches Patent Nr. [illegible] (Zusatz zum Patent Nr. [illegible] 343). Amedee [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse. Man preßt Kasein mit einem Härtungsmittel und Wasser nach vorheriger Körnung zusammen unter Erhitzen. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. [illegible]/13736. Aktiengesellschaft [illegible] in Deutsch [illegible]. Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen mit Verstärkungseinlagen. Als Einlage für Kautschukgegenstände wird Trikot verwendet, der aus einer großen Anzahl miteinander verschlungener Fäden besteht. Der Stoff wird stark zum Einlaufen gebracht und sodann mit Kautschuk gesättigt. Man erhält so einen hoch elastischen, sehr widerstandsfähigen Stoff, der allein oder mit Kautschuk zur Herstellung von Radreifen benutzt werden kann. H.

Französisches Patent Nr. 414609. Jean [illegible] in Frankreich. Form zum Anpressen von Kämmen oder ähnlichen Gegenständen in einem einzigen Arbeitsgange. Jede der beiden Platten 1 und 2, die durch Stifte 3 aneinandergeführt werden, sind mit scharfkantigen Vorsprüngen 4 versehen, zwischen denen die Kammzähne geformt werden. Die Vorsprünge der Platten 1 und 2 fassen so ineinander, daß aus einer einzigen, zwischen die Formplatten gebrachten Materialplatte zwei Kämme hergestellt werden, deren Zähne ineinander greifen. Zur Formung der Kammrücken sind auswechselbare Platten [illegible] angeordnet, die entsprechend graviert sind. Die Vorsprünge 4 sind so ausgebildet, daß die Kammzähne zugleich ihre endgültige Gestalt erhalten. H.

Französisches Patent Nr. [illegible]. Léon [illegible]. Verfahren zur Herstellung von [illegible] und Rohren aller Art und Länge aus Gelatine mit [illegible] in allen Farben. Die in üblicher Weise aus Gelatine hergestellten Röhrchen werden zunächst mit einem Kollodiumlack überzogen, damit sie undurchlässig werden, worauf man sie in der Weise außen versilbert, daß man auf ihnen mit Hilfe von Seignettesalz einen Silberniederschlag erzeugt. Dann werden die Rohre gefärbt und in der gewünschten Größe zu Perlen zerschnitten. K.

Französisches Patent Nr. 429292. Jean Walter [illegible]. Plastisches [illegible]. Dem Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt wird ein Halogenderivat des Phenols, eines Kresols oder Naphthols, insbesondere Monochlorphenol beigemischt und eventuell zwecks Erzielung unentflammbarer Massen ein feuerfester Füllstoff (Asbestpulver) zugegeben. K.

Französisches Patent Nr. 429 607. [illegible]. Verfahren zur Herstellung einer [illegible]. Lösungen von Kalzium-, Zink- und Bariumchlorid werden mit einer Kaliumsilikatlösung unter eventuellem Zusatz von reinem Glyzerin gemischt und alsdann mit Formalin und Mehl in geeigneter Menge versetzt. K.

Französisches Patent Nr. [illegible] 914. Edward [illegible] in England. Presse zur Herstellung von [illegible] und anderen Gegenständen aus Kautschuk. Die Kautschukmasse wird in [illegible] eingebracht und in einer [illegible] gepreßt.

Digitized by Google

Gleichzeitig wird aus dem Kessel die Luft abgesaugt, wodurch die Entstehung von Poren in den Kautschukgegenständen vermieden werden soll. Hierauf folgt die Vulkanisation, zweckmäßig in der gleichen Presse. An Stelle von roher Kautschukmasse können auch pulverisierte Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk Verwendung finden, die in der üblichen Weise nach dem Kalandrieren unter Druck erhitzt werden. Die benutzte Presse kann verschiedener Bauart sein. Auf der Platte 1 einer hydraulischen Presse ist ein Ringkörper 2 befestigt, der die Formen 3 aufnimmt. In diesen Ring paßt ein an der Presse sitzender Kolben 4. Zwischen diesem und der Platte 1 erfolgt die Pressung des Kautschuks. Dichtungsringe 5 und 6 bewirken einen dichten Abschluß des Preßraumes, aus dem durch Rohr 7 die Luft entfernt wird. Zur Heizung bei der Vulkanisation sind Kanäle 8 in der Platte 1 und dem Kolben 4 vorgesehen, indessen kann hierzu auch in den Ring 2 geleiteter Dampf benutzt werden. H.

Französisches Patent Nr. 427 193. Société Vorgaal et Gigull in Frankreich. Mechanische Herstellung von Facetten an Kämmen oder ähnlichen Gegenständen. Da die auf Kämmen vorgesehenen Facetten sich beim Biegen der Kämme deformieren, wird der Kamm zunächst gebogen und dann facettiert. Hierzu wird der gebogene Kamm auf einem Träger 1 mittels eines Bandes 2 befestigt, worauf ein Schleifstein, Fräser oder ähnliches Werkzeug 3, das an einem durch Handhebel 4 verschiebbaren Schlitten 5 gelagert ist und durch Schnüre 6 angetrieben wird, gegen den Kamm bewegt, so daß eine Facette hergestellt wird. Der Träger 1 ist um Achse 7 drehbar an einem Halter 8 gelagert, der seinerseits um Zapfen 9 gedreht und mit diesem gehoben oder gesenkt werden kann. Es ist demgemäß eine Einstellung des Trägers in die verschiedensten Lagen in Bezug auf das Werkzeug 3 möglich, so daß verschiedenartige Muster hergestellt werden können. Um die Einstellung des Trägers bei Drehung um Achse 7 zu sichern, ist auf dieser Achse ein Sperrad 10 mit Klinken vorgesehen, zur Feststellung des Halters 8 dient der Hebel 11. H

Französisches Patent Nr. 427 592. Samuel Cooke und William Charles Davis in England. Verfahren und Vorrichtung zum Formen von Absätzen und anderen Gegenständen aus Kautschuk. Der Kautschuk wird in einer Stahlform gepreßt, die derart ausgebildet ist, daß sich kein sogenannter Preßgrat bildet, so daß die Absätze ohne Nacharbeit verkaufsfertig sind. Die Form besteht aus drei Teilen, einer Platte 1, auf der ein Ring 2 geführt ist und einem in den Ring passenden kolbenförmigen Teil 3. In den Ring 2 wird die erforderliche Menge Kautschuk gefüllt, mit dem Stück 3 bedeckt und dann das Ganze unter einer Presse 4 gepreßt. Zweckmäßig ordnet man hierbei eine Anzahl von Formen übereinander an. Damit der Ring 2 von der Platte 1 leicht entfernt werden kann, ist er dicht über der Platte mit einer Eindrehung versehen, so daß man mit einem Meißel oder dergl. zwischen Platte 1 und Ring 2 fassen kann. Zur Bildung von Vertiefungen im Absatz für die Köpfe der Befestigungsschrauben, oder zur Herstellung von Verzierungen usw. dienen geprägte Platten, welche auf Platte 1 in den Ring 2 gelegt werden. H

Französisches Patent Nr. 429 138. Otto Wolff in Deutschland. Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren bestimmter Flächen von Kautschukkörpern. Um möglichst nur die jeweilige Stelle zu erhitzen, welche vulkanisiert werden soll, werden als Heizmittel Kohlenstücke verwendet, die in verschiedener Anzahl und Größe in einem hohlen Erhitzer an der betreffenden Stelle angeordnet werden. Die Vorrichtung besteht aus einem Gehäuse 1 mit Abzug 2, das mittels Schrauben 3 an einer Holzplatte 4 befestigt ist. Der zu vulkanisierende Gegenstand, z. B. ein reparierter Radreifen, wird zwischen Gehäuse 1 und Platte 4 festgeklemmt, worauf über die zu vulkanisierende Stelle im Gehäuse 1 ein Stück Kohle 5 gelegt wird, das zum Glühen gebracht wird. Verschiedenartig gestaltete Kanäle im Gehäuse gestatten die beliebige Anordnung der Kohlenstücke. Die Dauer und Stärke der Erhitzung kann durch die Zahl und Größe der Kohlenstücke geregelt werden. H

Französisches Patent Nr. 430 179. Compagnie Générale d'Entreprises de Caoutchouc in Frankreich. Verfahren und Vorrichtung zur mechanischen Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen auf trockenem Wege. Die Pflanzenteile werden trocken in einer besonderen Mühle zerkleinert, wobei sich die Kautschukteilchen zu kleinen Stücken zusammenballen, die von den Holzfasern durch Waschen leicht getrennt werden können. Der Trichter 1 der Mühle ist mit Schneiden 2 versehen und auf dem Gehäuse 3 mit dem festen Mahlkörper 4 befestigt. Durch beide Teile reicht eine Welle 5 hindurch, die oben mit drei Ringen 6, 7, 8 mit Messern trägt, während darunter ein dem Körper 4 entsprechender konischer Mahlkörper 9 angeordnet ist. Die in den Trichter 1 gefüllten Pflanzenteile werden zwischen den Messern an den Ringen 6, 7, 8 und den Schneiden 2 zerkleinert und gelangen sodann zwischen die Mahlkörper 4 und 9. Das zerkleinerte Gut tritt durch ein Rohr aus der Mühle heraus und wird in einem Siebkasten von etwa noch vorhandenen größeren Stücken getrennt, die wieder in den Trichter 1 gefüllt werden. H.

Französisches Patent Nr. 429 176. R. M. D. Syndicate Ltd. Masse für Isoliermaterial. Man mischt Teer und Asbest, erhitzt das Gemenge auf 200° C oder höher und führt das erhaltene Produkt in Pulverform über. Hierauf wird das Letztere wieder erhitzt, bevor es komprimiert und geformt wird. K.

Französisches Patent Nr. 429 879. Eduard von den Kerkhoff. Verfahren zur Herstellung guttaperchaähnlicher plastischer Massen. Fette oder Öle werden vor ihrem Zusatz zu Nitrozellulosen und Kampfer usw. Kampferersatzmitteln in der Hitze mit Nitrotoluol, Chlornitrobenzol, Nitroxylol, Nitrophenol, Acetophenol, Nitromethan und dergleichen erhitzt. Es lassen sich große Mengen so behandelter Fette oder Öle der Nitrozellulose einverleiben. K.

Österreichisches Patent Nr. 49 651. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zum Weich- bezw. Geschmeidigmachen von Viskosegebilden oder Viskosemassen. Man setzt zu den Viskoseschichten oder Viskosemassen, die eventuell Pigmente, Füllstoffe, andere Binde- oder Klebstoffe, sowie andere weichmachende Agentien enthalten können, Ammoniakseifen (z. B. Ammoniumoleat) oder Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (z. B. Türkischrotöl, Türkonöl usw.) in einer Menge, die mindestens der Hälfte der angewendeten Zellulose entspricht. K.

Digitized by Google

Wirtschaftliche Rundschau.

Wird der Betrieb der Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. in Niedermorschweiler b. Mülhausen i. Els. nach Oberbruch-Elberfeld verlegt? Diese Frage wird in den letzten Tagen in den Kreisen der elsässischen Industrie viel besprochen, ganz besonders aber in den beteiligten Gemeinden. Da sollte sich diese Nachricht bewahrheiten, durch das Eingehen eines so bedeutenden, blühenden und zukunftsreichen Werkes viel [illegible] schwer geschädigt werden. Es hatte denn auch die Mitteilung der „Straßb. Post" kein geringes Aufsehen hervorgerufen, in der es hieß, daß das Werk und zwar hauptsächlich infolge einer ungebührlich hohen Belastung mit Staats- und Gemeindesteuern bereits zum 1. November stillgelegt werden sollte. Nach Angaben des Herrn Dr. [illegible], Leiter des Niedermorschweiler Werkes, ist der Sachverhalt folgender:

„Die Lage der Kunstseidenindustrie ist eine recht prekäre geworden. Die nach Chardonnet arbeitende Welt (Vereinigte Kunstseidefabriken Frankfurt) werden zum zweiten Male dividendenlos bleiben. Unser Kupferverfahren eignet sich wegen der hohen Frachten der Rohstoffe, Kohlen etc., dem sich ständig verringernden Verkaufspreis und der Notwendigkeit der Erzeugung einer größeren Menge zum Ausgleich — wobei indessen mit der Konkurrenz aus dem Ausland zu rechnen ist, die mangels des Schutzzolles den deutschen Markt überschwemmt und die Vergrößerung deutscher Werke erschwert — weit besser für die Rheinprovinz, wo gute Arbeiter in reichem Maße vorhanden sind, wo die Behörden alle Verkehrserleichterungen bereitwilligst gewähren und wo die Besteuerung nach dem tatsächlichen Verdienst erfolgt und nicht wie bei uns nach einer willkürlichen Einschätzung. Wir haben im Kreise der Verwaltung dies alles erwogen und bei der Resultatlosigkeit der Verhandlungen mit dem reichsländischen Fiskus beschlossen, im gegebenen Moment den Kupferverfahrensbetrieb in unsere inzwischen erst das [illegible] vergrößerten Werke im Rheinland vollends hinüberzuführen. Wie bekannt, haben die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken die Rechte des Fürsten von Donnersmarck auf ein anderes englisches Verfahren gekauft, zu dem wir wesentliche Verbesserungen und Umarbeitungen auf Grund unserer Erfahrung hinzufügten. Fürst Donnersmarck hat bisher nur mit Verlust gearbeitet, der nach Millionen zählt. Die Ver. Glanzstoff-Fabriken hoffen aber das Verfahren nutzbringend gestalten zu können. Das Donnersmarck'sche Verfahren ist neben dem Kupferverfahren bereits in den rheinischen Werken im Betrieb. Sollten die z. Z. noch schwebenden Verhandlungen mit dem Fiskus zu einem befriedigenden Abschluß kommen, indem die Besteuerung eine gerechtere wird, so würden die Ver. Glanzstoff-Fabriken eventuell das neue Verfahren im Elsaß aufnehmen, wenn das Kupferverfahren verlegt wird. Das Viskose-Verfahren eignet sich wegen der geringeren Mengen der nötigen Rohmaterialien aus dem Industrie-Gebiet am Rhein aber für das geographisch schlecht gelegene Elsaß und gibt gerade die Sorte Kunstseide, die sich besser in den elsässischen Webereien einführen dürfte. Die Kupferseide, die viel glänzender und durchsichtiger ist, bleibt das Barmer Werk für Litzen, Tressen, Klöppelspitzen, die Berliner und Plauener Stickerei und die ganze sächsische Industrie." F.

Technische Notizen.

Terpentinöl-Ersatzmittel. Der amerikanische Marine-Minister dem hat — einerseits infolge der Treibereien des Harzringes, andererseits mit Rücksicht auf die durch Raubbau tatsächlich hervorgerufene Harznot — ein Ausschreiben auf Lieferung von 10500 Gallonen eines Ersatzmittels für Terpentinöl veranstaltet; letzteres soll folgenden Bedingungen entsprechen: Es muß ein regelrecht hergestelltes und unvermischtes Kohlenwasserstoffdestillat sein, es muß rein, süß, klar, weiß und vollkommen neutral in seiner Reaktion sein. Das spezifische Gewicht darf nicht weniger als 0,8016 oder mehr als 0,8284 bei einer Temperatur von 60° Fahrenheit betragen. Wenn der Destillation unterworfen, müssen 98% der Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen 285° und 430° Fahrh. übergehen. Der Entflammungspunkt darf nicht unter 105° Fahrh. liegen. Eine Mischung mit erhitztem Leinöl — und zwar 4 Teile Öl, 2½ Teile Ersatzmittel und ein Teil japanisches Sikkativ — muß innerhalb 6—7 Stunden bei einer Temperatur von [illegible]° F. trocknen. Es muß bleifrei sein.

Verfahren zur Darstellung viskoser Lösungen von Azetylzellulose. (Von Dr. Alfred Wohl in Danzig-Langfuhr.) Deutsche Patent-Anmeldung W. 35352 Kl. 29d vom 12. März 1910. Die Azetylzellulose löst sich bekanntermaßen leicht in Chloroform und Azeton, nicht aber in Essigsäuremethylester. Wohl hat gefunden, daß sie jedoch in Ameisensäuremethylester außerordentlich leicht bis zu einer viskosen Lösung aufgenommen wird, aus der das Produkt durch Verdunsten in zusammenhängenden Films leicht erhältlich ist. Die leichte Verdunstung des Ameisensäuremethylesters ist dabei noch ein besonderer Vorteil. Weniger reichlich, aber immer noch weitaus löslicher als in Essigsäureester oder Estern höherer Säure ist die Azetylzellulose in Ameisensäureäthylester. Natürlich können auch andere Azetylzellulose lösende oder quellende Bestandteile zugegeben werden.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung viskoser Lösungen von Azetylzellulose, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ameisensäuremethylester oder Ameisensäureäthylester als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemengteil.

Vorschriften für Bibliothekseinbände. Der Verein Deutscher Bibliothekare hat am 8. Juni 1911 in Bezug auf Einbände für öffentliche Bibliotheken, die besonders dauerhaft sein und lange Jahre halten sollen, Vorschriften erlassen, die sich auf Leder, dauergegerbt, Webstoffe, [illegible] und [illegible] beziehen. Nachstehend bringen wir die für unsere Leser in Betracht kommenden Vorschriften des dritten Abschnitts: Webstoffe.

A. Kattun- und Buchbinderleinen. I. Rohmaterial, Faden und Gewebe. 1. Als Rohmaterial wird verlangt: a) bei Baumwolle gute amerikanische Baumwolle (Bezeichnung der Qualität, nicht der Herkunft), b) bei Leinen Flachsgarn und zwar für feines Gewebe prima Naßgespinst, für grobe Gewebe Trockengespinst. 2. Als Rohgewebe wird verlangt: a) für Baumwollstoff (Doppelkattun) ein Gewebe von 16/16 Faden auf einen französischen Viertelzoll (= 61/21 Faden auf einen cm) aus 16/16 Watergarn, b) für leichteren Leinenstoff (Art Linnen) ein Gewebe von 50/20 Faden auf 1 cm aus 35/35 Flachsgarn prima Naßgespinst, c) für schwereren Leinenstoff ([illegible]) ein Gewebe von 18/15 Faden auf 1 cm aus 18/18 Flachsgarn Trockengespinst. 3. Leinenbindung ist jeder anderen Bindung vorzuziehen und deshalb ausschließlich anzuwenden. II. Bleichung. 4. Weil jedes Bleichen die Faser schwächt, darf Baumwolle nur abgekocht und nicht mit Chlorkalk oder Säuren gebleicht werden. Leinen darf ebenfalls nur abgekocht und nur in dringenden Fällen nachgebleicht werden. Aufhellende und leuchtende Farben sind [illegible]. III. Färbung. 5. Die Stoffe sind vor der Appretur durch und durch zu färben. Der Appreturmasse dürfen lichtechte und unschädliche Farbmittel zum Decken der Farbentöne zugesetzt werden. 6. Es dürfen nur solche Farbstoffe angewendet werden, die notorisch bei langem Lagern die Faser nicht schädigen, wie es z. B. einige Schwefelfarbstoffe tun, besonders wenn sie nicht sachgemäß angewendet werden. 7. Für Bibliotheken sind im allgemeinen die folgenden Farbentöne ausreichend: schwarz, lederbraun 291, goldbraun 257, dunkelblau 221 und dunkelgrün 23[*]. 8. Sowohl die Farbstoffe der Gewebe wie die Farbmittel, die der Appreturmasse zugesetzt werden, müssen lichtecht sein. IV. Appretur. 9. Bei der Appretur ist als Zusatz von wasserlöslichen Farbmitteln, auch Pigmentfarben gestattet. Außerdem sind aber alle Stoffe ausgeschlossen, die nicht den Zweck haben, a) dem Gewebe den nötigen Grad von Steifheit zu geben, b) das Gewebe undurchlässig gegen Wasser, Kleister und Leim und c) aufnahmefähig für den Golddruck zu machen. Ausgeschlossen sind namentlich alle Füllstoffe wie Stärkemehl und Kaolin. 10. Freie Mineralsäuren und Salze, die Säure entwickeln können, sind als Appreturmittel ausgeschlossen. 11. Die Appretur darf nicht zu stark aufgetragen werden, damit die Fadenbindung des Gewebes dadurch erkennbar bleibt. V. Kalandrierung. 12. Die Stoffe dürfen nur eine leichte Friktionsappretur erhalten, weil eine solche dem Hochglanz vorzuziehen ist. 13. Es ist unzulässig, die Ware derart zu kalandrieren, daß der Faden breit gepreßt wird. IV. Künstliche Musterung. 15. Das Aufpressen von Narben und sonstigen Mustern ist ganz zu unterlassen, namentlich deshalb, weil durch eine solche Musterung die Anwendung von [illegible] wird. VII. Benennung und Garantie. 14. Für die drei unter 2 bibliotheksmäßigen Gewebearten werden folgende Benennungen festgesetzt: a) Normal-Doppelkattun, b) Normalleinen leicht, c) Normalleinen schwer, jedesmal mit dem Zusatz: „Hergestellt von   in   gemäß den Vorschriften des Vereins Deutscher Bibliothekare vom 8. Juni 1911." Diese Benennungen werden am Anfang und am Ende der Stücke aufgestempelt.

B. Andere Webstoffe, wie Kunstleder, Moleskin usw. 16. Kunstleder ist gegenwärtig noch nicht von einer solchen Beschaffenheit, daß es für dauerhafte Bibliothekseinbände empfohlen werden könnte. 17. Moleskin kann wegen seiner großen Haltbarkeit den Bibliotheken für ordinäre Bände zu Versuchen empfohlen werden.

Ueber die Prüfung des fertigen Fabrikats enthielt der den Verhandlungen zugrunde gelegte Fragebogen noch folgende Fragen: a) Welcher Grad von Zerreißfestigkeit ist zu verlangen 1) in der Kettenrichtung, 2) in der Schußrichtung? b) Welche Dehnbarkeit ist erforderlich oder zulässig? c) Welche Widerstandsfähigkeit im Falzbruch ist zu verlangen? d) In welchem Grade soll die Oberfläche widerstandsfähig gegen Abscheuern sein und wie läßt sich dies feststellen? e) Welcher Grad von Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ist vorzuschreiben? Es wird beschlossen, diese Fragen a) bis e) einer Unterkommission zu überweisen, der das Recht der Kooptation beigelegt wird. Dieser soll es vorzugsweise obliegen, Material zu sammeln, das dem Zwecke der Feststellung von Normen dienen kann.

Die Fabrikation von Schmuck und Gebrauchsartikeln aus Preßbernstein. Um den bei der Verarbeitung von Naturbernstein sich ergebenden Abfall, sowie die kleinen, nicht verarbeitungsfähigen Bernsteinstücke zu verwerten, hat man versucht, dieselben durch Erhitzen unter Druck zu vereinigen und in die gewünschte Form überzuführen. Es zeigte sich aber dabei, daß nicht nur das konglomeratartige Gefüge bemerkbar bleibt, sondern auch die dem Bernstein eigene Wirkung wurde durch das Pressen ungünstig beeinträchtigt, mit einem Worte also die Ware verlor dabei an qualitativem Äußerem.

---

[*] Nummern der Farbentöne im Musterkatalog der Winterbottom Book Cloth Company.

Digitized by Google

Wert. Erst nach späteren längeren praktischen Versuchen gelang es, ein den Ansprüchen genügendes Arbeitsverfahren ausfindig zu machen, mit Hilfe welcher es mit Leichtigkeit gelingt, Artikel wie Zigarrenspitzen, Knöpfe, Perlen und Schmuckwaren aus Preßbernstein in beliebiger Form und Gestalt zu erzeugen. Der Preßbernstein wird hierbei in Stücken, von welchen jedes dem Gewichte eines oder mehrerer der herzustellenden Gegenstände entspricht, gegebenenfalls bereits vorgewärmt in geschlossenen zwei- oder mehrteiligen Formen, welche den Luftzutritt nicht gestatten, auf Temperaturen erhitzt, welche ihn preßfähig machen (250° C.) und dem Material nicht schaden und hierauf in der Form einem entsprechenden Preßdrucke unterworfen und erkalten gelassen. Die höchste Temperatur, welche dabei angewendet werden könnte, ist jene, bis zu welcher das Material erhitzt werden kann ohne zu verderben (450°). Weitere Versuche haben nun ergeben, daß wenn die auf diese Weise hergestellten Waren bei ihrer weiteren Verarbeitung gebogen oder umgeformt werden sollen, es erforderlich ist, die Erhitzung des Rohmaterials in der Form auf eine Temperatur von über 250° zu treiben, da sich gezeigt hat, daß bei einer niedrigen Temperatur gepreßte Stücke, wenn sie auf die Biegetemperatur erhitzt werden, ihren ursprünglichen Querschnitt wieder annehmen. Auch ist beispielsweise für das Pressen von gewölbtem Bernsteinstaub zweckmäßig, die Erhitzung möglichst rasch vorzunehmen, da bei langsamer Erhitzung die Wölbung bzw. Teilung des Rohmaterials verloren geht, weil der Bernstein [illegible] erweicht. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Form, bevor das Rohmaterial — das gegebenenfalls vorgewärmt sein kann, beispielsweise durch Eintauchen in eine heiße Flüssigkeit — eingelegt wird, auf eine solche Temperatur zu bringen, daß, wenn das Material eingelegt ist, es rasch die Pressungstemperatur annimmt, so daß das Material nahezu unmittelbar nach dem Einlegen in die Form dem Preßdruck unterworfen werden kann. Man muß hierbei auch berücksichtigen, daß in die Form etwas mehr Material eingebracht werden muß, als zum Ausfüllen tatsächlich notwendig wäre, damit der erforderliche Enddruck, der [illegible] 200—300 kg pro qcm der zu pressenden Fläche beträgt, erreicht wird, bevor Luftabschluß erfolgt. — Diese Methode findet insbesondere Verwendung bei der Erzeugung von Knöpfen, Perlen, Zigarrenspitzen und verschiedenen anderen Artikeln. (Zeitschrift für Drechsler.)

Herstellung von künstlichen Fäden, Films etc. mit erhöhter Festigkeit aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung. (Von [illegible] in Lodz.) Deutsche Patentanmeldung E. 14 902 Kl. 29b vom 25. Juni 1910. Bekanntlich ist das Verwendungsgebiet der zurzeit dargestellten künstlichen Seide ein nur beschränktes infolge ihrer geringen Festigkeit in trockenem, besonders aber in nassem Zustande. Namentlich für Webstoffe ist sie dadurch ungeeignet. Die Ursache der geringen Festigkeit der künstlichen Fäden namentlich in angefeuchtetem Zustande ist darin zu suchen, daß die Zellulose aus ihren wässerigen Lösungen durch die übrigen Fällungsmittel als Zellulosehydrat gefällt wird, welches in Wasser stark aufquillt. Nach vorliegendem Verfahren läßt sich nun ein künstlicher Faden herstellen, welcher in nassem und trockenem Zustande bedeutend höhere Festigkeit besitzt, als die nach bekannten Verfahren hergestellten. Es hat sich erwiesen, daß es möglich ist, dem Zellulosehydrat gleich bei der Koagulation das Hydratwasser zu entziehen, wenn man als Fällungsbad Natron- oder Kalilauge in gewisser Stärke anwendet und dieser wasserentziehende Mittel zusetzt. Man erzielt damit nicht nur höhere Festigkeit, sondern auch höheren Glanz und bessere Gleichmäßigkeit der Fadens als mit Natronlauge als Koagulationsbad allein. In der französischen Patentschrift 369 [illegible] findet sich über die Verwendung von alkoholischen Alkalien [illegible] eine Andeutung, jedoch ist an dieser Stelle weder gesagt, welcher Alkohol und welche Konzentration der Natronlauge die Dehydratisierung der Zellulose bewirkt, noch ist angegeben, daß für diesen Zweck nur Kupferoxydammoniakzelluloselösung verwendbar ist. Es hat sich erwiesen, daß nur der Methylalkohol bei Gegenwart von Natronhydrat imstande ist, dem Zellulosehydrat das Hydratwasser zu entziehen, und zwar in einer Mischung von 10 Teilen Natronlauge 30—40° Bé und 1½—2 Teilen Methylalkohol 99%; zur Erhöhung des Glanzes genügen schon 5% Methylalkohol zur Lauge. Aethylalkohol allein in Gegenwart von Alkalilauge übt auf den Faden gar keine Wirkung aus. Es hängt dies mit der geringen Löslichkeit des Aethylalkohols in starken Laugen zusammen. In Mischung mit Methylalkohol ist Aethylalkohol in starker Natronlauge löslich, doch bleibt seine Wirkung auf den koagulierenden Faden dem Methylalkohol gegenüber zurück. Als wasserentziehendes Mittel hat sich weiter noch Formaldehyd in Mischung mit Natronlauge erwiesen. Die Koagulation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut; wenn bei Koagulation mit reiner Lauge nicht der Faden [illegible], die Temperatur kann aber bis auf 45° erhöht werden. Nach Behandlung der gesponnenen Fäden mit Schwefelsäure zur Entfernung des Kupfers und der Lauge und nachträglichem Waschen wird der Faden getrocknet. Der Faden wird dann wie üblich weiter behandelt. Bei Herstellung starker, dicker Fäden (künstliches Roßhaar) kann die Elastizität und Festigkeit noch erhöht werden, wenn man den vom Kupfer befreiten und gewaschenen Faden noch in 20—40° Bé starke Natronlauge taucht, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist. Durch Säuern und Waschen wird die Lauge entfernt und der Faden, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferoxydammoniakzelluloselösung oder eine solche Lösung mit Kupferoxydgehalt aus geeigneten Oeffnungen in Natron- oder Kalilauge einspritzt, der man Methylalkohol oder ein Gemisch von Methylalkohol mit Aethylalkohol oder Formaldehyd zugesetzt hat, worauf man die Fäden nach dem Säuern und Waschen unter Umständen noch einer Behandlung mit konzentrierter Natronlauge, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist, unterwirft.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzuges auf Papier, Glas und andere Stoffe bei Fällung der Nitrozellulose aus dem Lösungsmittel. (Dr. [illegible] und [illegible] in Moskau. Klasse 55f.) (D. R. P. 22[illegible] 166 vom 8. September 1909 ab.) Das nachstehend beschriebene Verfahren betrifft die Herstellung von Metallpapier u. dgl. Papieren und besteht darin, daß einer Kollodiumlösung das Lösungsmittel, für das mit Wasser mischbare Stoffe, z. B. Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure usw. benutzt werden, entzogen wird, um es zur mehrmaligen Verwendung wiederzugewinnen und dabei die Kollodiumhaut zu [illegible] zu erhalten. Die zur Verwendung kommende Kollodiumlösung, die auch durch Wasser unlösliche [illegible] Lösungsmittel [illegible], kann durch Farbstoffe angefärbt und mit Metallpulvern usw. gemischt sein, oder auch Gel oder dergleichen enthalten, dann wird entweder in einem geschlossenen Gefäß auf ein endloses Papierband oder [illegible], der aus einer Kufe durch einen schmalen Spalt austritt, durch Walzen oder andere Vorrichtungen aufgetragen, oder man läßt sie [illegible] einer vorher angefeuchteten Papierrolle [illegible], so daß die Schicht nach dem Trocknen glatt abzulösen ist, aus einem Spalt des Gefäßes auf die unter diesem vorbeigleitende Unterlage fließen. Die mit der Kollodiumschicht bedeckte Unterlage wird dann durch einen Spalt in einen weiteren, unmittelbar an das die Mischung enthaltende Gefäß anschließenden Wasserbehälter übergeleitet, der [illegible] lang und [illegible] tief gehalten und mit Walzen ausgestattet sein kann. Bei dem Durchgange durch diesen Behälter fließt der mit dem Ueberzuge versehenen Unterlage ein breiter Wasserstrahl entgegen, von dem das Lösungsmittel aufgenommen wird. Gleichzeitig aber wird im oberen Wasserbade die Kollodiumschicht auf der Unterlage augenblicklich und fest haften. Die Schicht bleibt aber, ohne daß durch das plötzliche Einwirken des Wassers Blasen entstehen, noch so weich und elastisch, daß sie unter Wasser durch Walzen beliebig dünn gewalzt werden kann. Infolge des Auswalzens werden auch die letzten Spuren des Lösungsmittels herausgepreßt. Während dann der Ueberzug zum vollständigen Trocknen nach einem Trockenraum geleitet wird, wird das zur Fällung benutzte Wasser in Destillierapparate bekannter Art übergeführt, um aus ihm das Lösungsmittel wiederzugewinnen, was auch auf eine andere Weise geschehen kann. Durch dieses Verfahren wird eine sehr billige Herstellung von Metallpapier, Films usw. erzielt, da kein Verlust des Lösungsmittels eintritt und der ganz dünne [illegible] Ueberzug der Unterlage mit Kollodium, Metallkollodium oder dergleichen [illegible] ermöglicht. Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzuges auf Papier, Glas und andere Stoffe bei Fällung der Nitrozellulose aus dem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Kollodiumlösung überzogene Unterlage einem Wasserbade ausgesetzt wird, um bei gleichzeitiger sofortiger Ablagerung des Ueberzuges auf die Unterlage eine Absorption des Lösungsmittels behufs dessen Wiedergewinnung zu erzielen. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Wasserbade die Auswalzung der Schicht zu einer beliebig dünnen Lage erfolgt.

(Durch „Oesterr. [illegible] Fachzeit. f. Färberei, Appretur u. Wäscherei".)

Vorschriften für Linoleum- und Wachstuchklebemittel. (Von R. Scherer.) Die nach folgenden Vorschriften dargestellten Klebemittel eignen sich zur Befestigung von Linoleum, Wachstuch u. dgl. Stoffen auf Holz, Metall, Stein usw.

I.		
Galipot	50	Gewichtsteile
Kolophonium	40—50	„
Manilakopal	60	„
Alkohol	50—60	„
II.		
Dicker Terpentin	40	„
Kolophonium	50	„
Manilakopal	100	„
Kienöl	30—40	„
Alkohol	[illegible]	„
III.		
Manilakopal	[illegible]	„
Leinölfirnis	25—[illegible]	„
Kalilauge	15	„
Kolophonium	30	„
Alkohol	60—70	„
IV.		
Galipot	25	„
Kolophonium	25—30	„
Manilakopal	25—30	„
Alkohol	30	„
[illegible]	15—20	„

(Aus „Neueste Erfindungen und Erfahrungen", Wien.)

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Francis J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Brunnert (Darmstadt i. E.), Dr. Robert Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. H. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Pest), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf H. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Millburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

1 Dezember 1911	Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal [illegible] Bezugspreis [illegible] Deutsches Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. [illegible] Anzeigenpreis [illegible] Redaktion: Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen: J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	1. Jahrgang Nr. 23

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber Organisation und Statistik in Zelluloidbetrieben.

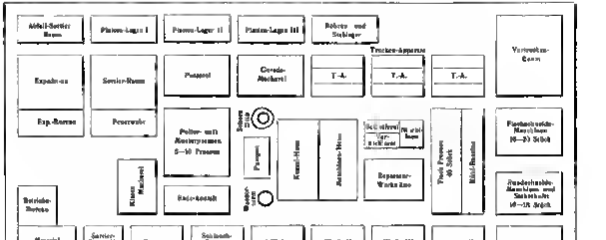
Von Ingenieur Eugen Stich in Charlottenburg.

Moderne, dem Fortschritt der neueren Zeit entsprechende Fabriken verlangen von den Leitern ihrer Betriebe nicht nur ein umfangreiches technisches Wissen und Können, sondern sie stellen auch an die kaufmännische und organisatorische Befähigung derselben immer weitergehendere Ansprüche. Der leitende Ingenieur soll gewissermaßen mit einem Minimum von Mitteln ein Maximum der Leistung erzielen, er soll die Produktionskosten auf den geringstmöglichen Teil herabdrücken. Will er diesen scharfen Ansprüchen genügen, so muß er seinen Betrieb organisieren und zwar so organisieren, daß alle Fäden desselben in seiner Hand zusammenlaufen und er jederzeit einen klaren Ueberblick über den Status der Fabrik hat. Diese klare Organisation hat er sich des öftern zuerst selbst zu schaffen und eine Grundlage, man kann wohl behaupten, die wichtigste Grundlage, gibt ihm dafür die Fabrikstatistik. Die Schwerindustrie hat den Wert derselben längst erkannt und es besteht wohl keine größere Maschinenfabrik, die ihre Produktionsziffern nicht statistisch verwertet und festlegt. Anders steht es dagegen in den Fabriken, welche Kunststoffe erzeugen, wie Linoleum, Gummi, Zelluloid usw.; der Konkurrenzkampf hat bei ihnen viel später eingesetzt, außerdem erwachsen durch die Mannigfaltigkeit ihrer Erzeugnisse und durch den Fabrikationsprozess der Ausbildung einer systematischen Betriebskontrolle gewisse Schwierigkeiten. Diese sind jedoch keineswegs unüberwindlich, und es soll im nachstehenden an Hand eines Beispieles für eine Rohzelluloidfabrik das Schema einer statistischen Fabrikkontrolle gegeben werden. Dabei sollen einige der Praxis entsprechenden Zahlen auch graphisch dargestellt werden, weil gerade die graphische Darstellung den großen Vorzug hat, alle Verhältnisse aneinander in ein plastisches Bild zusammenzufassen. Eine Zusammenstellung von vielen Zahlen bleibt immer unübersichtlich, während eine Zeichnung alle Werte, ihr Fallen und Steigen, sowie etwaige Ungesetzmäßigkeiten dem Auge unmittelbar darstellt.

Das nachstehende Entwurfsschema einer Anlage für die Fabrikation von Rohzelluloid entstammt einem größeren Projekte, welches für eine Fabrik des Auslandes ausgeführt worden ist; zu seiner Erläuterung sei folgendes bemerkt: Die Tagesproduktion sollte bei 9stündiger Arbeitszeit 5000 kg betragen, bei vollem Tag- und Nachtbetrieb, also bei Doppelschicht, waren insgesamt 10000 kg zu produzieren. Besondere Rücksicht sollte auf Feuersicherheit der Anlage genommen werden, es wurden somit alle Gebäude einstöckig entworfen und ferner zwischen den einzelnen Fabrikationsgebäuden ziemlich breite Zwischengänge gelassen, in deren Kreuzungspunkten Hydrantenanschlüsse vorgesehen waren. Die Reihenfolge der Einzelbauten war so getroffen, daß sie durchaus dem Arbeitsgange entsprach, also die möglichst kürzesten Transportwege ergab; auch gestatten die langen Gänge eine gute Uebersicht über die ganze Fabrik. Für die Schneide- und Walzensäle war elektrischer Gruppenantrieb vorgesehen; Transmissionsantriebe waren wegen der daraus resultierenden feuergefährlichen Staubablagerung in den größeren Transmissionskanälen zu vermeiden. Aus Rücksicht auf Staubfreiheit war für sämtliche Gebäude ein grauweißer Oelfarbenanstrich vorgesehen, auch sollten sie mit Ausnahme der Lager- und Bureaugebäude Oberlicht erhalten. Die Fußböden waren mit einer leicht gewölbten Zementlage zu versehen, die eine bequeme Reinigung gewährleisten, auf welche überhaupt besondere Rücksicht genommen wurde. Das Wasser vom Wasserturm hatte einen Druck von 3 Atm., eine Akkumulatorenanlage lieferte für die Pressen Druckwasser von 250 Atm.

Die Lagergebäude erhielten besonders hohe Brandmauern, feuersichere Doppeltüren und nur elektrische Innenbeleuchtung. Die Lagergebäude für den Zelluloidabfall hatten dagegen auch Außenbeleuchtung durch Oberlichtfenster. Erwähnenswert wäre noch die Projektierung einer Badeanstalt für Männer und Frauen, sie sollte neben ihrem sanitären Zweck gewissermaßen erzieherisch wirken und auf das in der Fabrik zu erzielende Reinlichkeitsprinzip hinweisen. Denn es war zu berücksichtigen, daß ein kg Rohzelluloid ca. 3 Mark und mehr kostet und durch eine

Digitized by Google



Zelluloid-Fabrik von 5—10000 kg Tagesproduktion (1:1000).

(Ebenerd. Gebäude)

Abfall-Sortier-Raum
Platten-Lager I
Platten-Lager II
Platten-Lager III
Röhren- und Stablager
Trocken-Apparate
T.-A.
T.-A.
T.-A.
Expedition
Sortier-Raum
Exp.-Bureau
Feuerwehr
Gerade-Macherei
Polier- und Musterpressen 5—10 Pressen
Pumpen
Reparatur-Werkstätte
Betriebs-Bureau
Material-Ausgabe
10 Walzen Walzensaal I
W.-S. II 11 W
W.-S. III 10 W
W.-S. IV 11 W
Lager für Materialien
Abfall
Lager
Diverse Abfälle

Es ist bei der Anlage Rücksicht auf besondere Feuersicherheit und kurze Transportwege, welche dem Arbeitsgang entsprechen, genommen. Für den Antrieb der Arbeitssäle ist elektr. Gruppenantrieb vorgesehen.

fahrlässige Verschmutzung viele Kilogramme entwertet werden können.

Es sei nun auf das eigentliche Thema, die Organisation und Betriebseinteilung einer Zelluloidfabrik des näheren eingegangen und zwar sollen dieselben dem Arbeitsgange entsprechend entwickelt werden.

Das Betriebsbureau erhält vom kaufmännischen Bureau die Lieferungsanfragen zugeteilt. Der Kopf des, oder falls der Betrieb in mehrere Einzelabteilungen unterteilt ist, der Anfragebücher, hat folgende Form.

Anfragezettel vom 25. Oktober 1911

Name	Ort	Kg Stück	Farbe	Form	Dim.	Liefer-zeit	Bemerkungen des Kaufmänn. Bureaus	Bemerkungen des Betriebsbureaus
Müller	Wien	500 kg	Schildpatt	Platten	3 mm		gut rein	
Stern	Osnabrück	300 Stück	Weiß 5	Röhren	28 × 32		120 cm lang	
Knopffabrik A. Lebrecht	Berlin	50 kg	Büffelhorn, [illegible]	Platten	4 mm		sehr eilig	
Puppenfabrik O. Grün	Sonneberg	500 „	Fleischfarben	Röhren	36 × 38	15. Nov.		
Werner	Hamburg	25 „	Schildpatt 4	Fäden	2 ½ mm	sofort	140 cm lang	
Mitsui	Japan (Kobe)	500 „	„	Platten	½ mm	1. Dez.		
„	„	250 „	„	„	4½ mm	1. Dez.		
Golborne	London	305 „	Schwarz	Röhren	16 × 20	20. Dez.	Telephonqualität	
Tochheim	Stockholm	1000 „	Wäscheweiß	Platten	0,4 mm	3. Nov.	Leinenmuster	300 kg sofort!

Die Lieferungstermine werden dann vom Betriebsbureau ausgefüllt und dem kaufmännischen Bureau sofort retourniert. Die Ausfüllung geschieht, wie es hier in den letzten 6 Rubriken der siebenten Vertikalreihe gezeigt wird. Die endgültigen Bestellungen werden dann in besondere Bestellbücher eingetragen, davon das Betriebsamt und die Expedition je eine Kopie, die eventuellen Abteilungsleiter aber nur eine Extraausfertigung ihrer Abteilungsbestellungen erhalten.

Hier bereits kann ein statistischer Vergleich einsetzen zwischen der angefragten und bestellten Quantität. Die Bestellbücher erhalten folgende Form.

Betriebs-Leitung Bestellungen vom 26. Okt. 1911									
Bestell-Nr.	Name	Ort	Farbe	Kg Stück	Form	Dim.	Bearb.	Zugesagter Liefertermin	Bemerkungen
12 365	Lievert	Frankfurt	Weiß 1	200 kg	Platten	0,4 mm	1 × pol.	15. Nov.	Fortlauf. monatl. 200 kg am 15. jedes folg. Monats.
12 366	"	"	Weiß 1	50 "	Röhren	12 × 14 mm		15. Nov.	wie oben.
12 367	Müller	Wien	Schildpatt 1	500 "	Platten	3 mm		sofort	
12 368	Trautheim	Stockholm	Wäscheweiß	1000 "	"	0,4 mm	1-seitig Leinendessin	8. Nov.	
12 369	G. Bruhne	Sonneberg	Fleischfarbe	500 "	Röhren	34 × 38 mm		23. Nov.	130 cm lang.
12 370 12 370	Mitsui	Kobe	Schildpatt 4 "	600 " 250 "	Platten "	6 mm [illegible] mm	Export-bearbeitung	1. Dez. 1. Dez.	Termin genau einhalten [illegible]
12 371	A. Leberecht	Berlin	amerik. Büffelhorn	50 "	"	4 mm		18. Nov.	per Eilgut.
12 372	Stern	Osnabrück	Weiß V	300 Stück	Röhren	28 × 32 mm		21. Nov.	
12 373	Holborne	London	Schwarz	500 kg	"	16 × 20		20. Dez.	Telephonqualität, sehr hart.

Die Bestellbücher für die Abteilungsleiter enthalten natürlich nur die in der betreffenden Abteilung zu fabrizierenden Qualitäten und Farben, sonst haben sie dieselbe Form. Eine Ergänzung zu den Bestellbüchern sind die Zusatzbücher, deren Zweck aus dem nebenstehenden Schema ohne weiteres klar sein dürfte.

Betriebs-Leitung Zusätze zur Bestellung.				
Dat.	Bestell-Nr.	Name	Bemerkungen	Bestellg. vom
27. Okt.	12 369	G. Bruhne	Es sind nicht 500 kg, sondern 500 Stück Röhren zu liefern.	26. Okt.
30. Okt.	12 365/66	Lievert	Die Bestellung muß nur einmal geliefert werden.	26. Okt.

Natürlich geht der Eintragung der Zusätze in zweifelhaften Fällen eine Besprechung der Betriebsleitung mit dem kaufmännischen Bureau voraus. Daß bei Festsetzung der Liefertermine die Möglichkeit ihrer Innehaltung genau zu untersuchen ist, ist insbesondere bei stark belasteter Fabrikation selbstverständlich. Die Einhaltung der Liefertermine ist eine der wichtigsten Anforderungen, welche an den Betriebsleiter gestellt werden. Gefördert wird der präzise Fortgang der Fabrikation durch tägliche kurze Konferenzen, welche der Betriebsleiter mit seinen Abteilungsleitern abhält und in welchen alle wichtigeren Aufträge und Vorkommnisse in der Fabrikation besprochen werden.

(Schluß folgt.)

Ueber das mikroskopische Verhalten der Baumwolle in Kupferoxydammoniak.

(Mit 11 Mikrophotogrammen.)

Von Prof. Dr. A. Herzog, Sorau N.-L.

(Schluß.)

Gebleichte Baumwolle.

Je nach der Art des vorangegangenen Bleichverfahrens ist das Verhalten der gebleichten Baumwollfasern in Kupferoxydammoniak verschieden. Von den Formbestandteilen des Haares wird die Cuticula durch die Bleiche am meisten beeinflußt. Von den in der technischen Bleiche angewendeten Flüssigkeiten üben kochende Alkalien, besonders Natronlauge, die stärkste Wirkung auf die Cuticula aus, namentlich ist dies bei Kochungen unter höherem Drucke in ausgeprägtem Maße der Fall.

Baumwolle, die ohne Vorkochungen mit Alkalien ein vereinfachtes Bleichverfahren durchgemacht hat, zeigt nach der Behandlung mit Kupferoxydammoniak noch große Cuticularmengen. Ab und zu beobachtet man auch noch die für rohe Baumwolle charakteristischen blasigen Auftreibungen der Zellwand mit den zugehörigen Cuticularringen, Spiralstreifen etc. In der Regel findet sich die Cuticula bei derart gebleichten Fasern in Form von unregelmäßig groben, wenig zermürbten Stücken vor. Gleiche Erscheinungen werden auch bei Fasern, die nach den neueren Kaltbleichverfahren behandelt sind, beobachtet (System Erban, Lee u. A.).

Mit Alkalien vorgekochte und gebleichte Baumwolle zeigt nur in seltenen Fällen blasenförmige Auftreibungen der Zellwand, von der Cuticula sind fast stets nur geringe, stark zermürbte Reste in Form von unregelmäßig kleinen, schuppenförmigen Stücken an der Oberfläche einer gleichmäßig aufquellenden und in Lösung übergehenden Zellwand sichtbar. Das gilt in gleicher Weise für Kochungen mit und ohne höheren Druck. Unter 150 von mir geprüften Baumwollgarnen der verschiedensten Herkunft war nur in einem Falle die Cuticula völlig verschwunden, in allen anderen Fällen konnten stets noch mehr oder weniger auffallende Cuticularreste, allerdings in chemisch und physikalisch stark verändertem Zustande nachgewiesen werden. Die chemische Zersetzung, welche die Cuticula durch den Bleichprozeß erfährt, geht u. a. auch aus der schwierigeren Anfärbung mit Rutheniumrot deutlich hervor. Die unter Druck gekochten und gebleichten Garne sind fast stets ärmer an Cuticularteilen. Ich bemerke noch, daß die Kochungen mit Alkalien noch lange nicht hinreichen, um die Cuticula zu entfernen, es findet nur eine Auflockerung der letzteren statt. So zeigten 2, eigens zu diesem Zweck

Digitized by Google

beschaffte Garnproben, von denen die eine mit 15 kg NaOH auf 2200 Pfund Garn bei 1 Atmosphäre Ueberdruck durch 3 Stunden, die andere mit 30 kg NaOH auf 2200 Pfund Garn ohne Druck durch 4 Stunden vorgekocht war, auch dieser Behandlung noch bedeutende Mengen Cuticula. Erst nach den später vorgenommenen Operationen des Chlorens, Säuerns und Waschens war die Cuticula größtenteils verschwunden. Alkalien in der in technischen Bleichereien üblichen Konzentration bewirken also weder in kaltem noch in heißem Zustande eine völlige Zerstörung der Cuticula, sicherlich bedeutet aber, abgesehen von einer chemischen Zersetzung, eine [illegible] mechanische Zerklüftung derselben, die die spätere, fast völlige Entfernung anbahnt.

Die Tatsache, daß die unter Verwendung kochender Alkalien vollgebleichten, an Cuticulafragmenten armen Baumwollfasern keinen höheren Glanz aufweisen wie die rohe Faser, ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Cuticula an dem matten Aussehen der Baumwollfaser nur in einem sehr geringen Grade beteiligt sein kann. Die eigentliche Ursache des matten Aussehens ist, wie die mikroskopische Untersuchung mit Sicherheit lehrt, darin zu suchen, daß die äußeren, aus reiner Zellulose bestehenden Zellwandteile starke Runzelungen aufweisen. Derartige Runzelungen sind an vollgebleichten Baumwollen mit aller Sicherheit zu erkennen (Fig. 11). Infolge der ungleichmäßigen Schrumpfungen der einzelnen Zellwandschichten während der natürlichen Austrocknung des Haares zeigen die genannten Wandteile bei der ultramikroskopischen Prüfung eine durchaus unregelmäßige Lagerung der Micellen. Nicht selten, namentlich bei solchen Baumwollen, die noch nicht lange im [illegible] stehen, zeigt die Wandung außerdem unregelmäßig verdickte und gerunzelte Zellwände. Y. Henri[1] hat mehrere solchen Formen an der Hand trefflicher Abbildungen beschrieben. Die Cuticula der Baumwollhaare ist nach dem oben Gesagten auch sicherlich ohne praktische Bedeutung für die absolute Festigkeit der Baumwolle, denn abgesehen davon, daß ein in seiner Dicke an der Grenze der gewöhnlichen mikroskopischen Sichtbarkeit liegendes Häutchen an der Reißfestigkeit des Haares kaum nennenswerten Anteil nehmen kann, lehrt die Erfahrung, daß die Festigkeit der gebleichten, also ihrer Cuticula größtenteils beraubten Baumwolle durchaus nicht geringer ist als die der rohen Faser. Für die Festigkeit kommt einzig und allein die eigentliche Zellwandung bezw. deren mittlere Querschnittsfläche in Frage. Letztere beträgt nach früheren von mir ausgeführten Messungen 1[illegible]7—33[illegible] qμ.

Daß nach dem oben Gesagten die Cuticula auch ohne Einfluß auf den Bleichprozeß der [illegible] Faser ist, braucht nicht erst besonders ausgeführt zu werden[2].

Die gebleichte Baumwolle enthielt unter allen Umständen noch deutlich nachweisbare Mengen von Eiweißstoffen, die bei der Kupferoxyd-Ruth.-Reaktion durch prachtvolle Rotfärbung auffallen. Die absoluten Mengen an Eiweiß, die nach dem Bleichen zurückbleiben, sind nach den Untersuchungen von L. Schindler[3] nicht gering. Nach Angaben des genannten Autors beträgt die Stickstoffgehalt nach dem Bleichen bloß 0,002 bis 0,003 %.

Die im rohen Zustande in den Eiweißsubstanzen enthaltenen unlöslichen Farbstoffe sind nach der Bleiche völlig verschwunden. Nach meinen Untersuchungen und Beobachtungen enthält die von Haus aus nicht [illegible] Flachsfaser im vollgebleichten Zustande verhältnismäßig weniger Eiweißstoffe wie die gebleichte oder mercerisierte Baumwolle. Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens beider Fasern liegt jedoch nicht in dem leichteren Abbau der Eiweißstoffe der Flachsfasern, sondern lediglich in der durch die wesentlich schwierigere Bleichbarkeit derselben bedingten wiederholten Einwirkung der Bleichflüssigkeiten. Werden beide Fasern im rohen Zustande der Bleiche unter gleichen Verhältnissen unterworfen, so zeigt die Flachsfaser zu einer Zeit, wo die Baumwolle schon rein weiß gebleicht ist, noch den größten Teil der in ihrem Lumen [illegible] Eiweißstoffe. Zweifellos gehören aber die Eiweißstoffe beider Fasern zu den durch die Bleiche nur unvollständig entfernbaren Stoffen. Cross, Bevan and Briggs[4] gelangen bei ihren chemischen Untersuchungen über die Bleiche der Flachsfaser zu gleichen Ergebnissen, sie gehen in ihren Schlußfolgerungen sogar soweit, aus der Menge der in der Faser noch vorhandenen Eiweißstoffe den Bleichgrad des Flachses zu beurteilen. Zum makroskopischen Nachweise bedienen sie sich der Chloraminreaktion. Zahlreiche vergleichende Versuche, die ich mit Flachs und Baumwolle verschiedener Bleichgrade angestellt habe, lehrten, daß sich die mikroskopische Methode unter Verwendung von Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot ebenso gut eignet und dabei in viel kürzerer Zeit zum Ziele führt wie die Chloraminreaktion.

Mercerisierte Baumwolle

Nach Hanausek[5] quillt die Wandung der mercerisierten Baumwolle in Kupferoxydammoniak gleichmäßig auf, da sie keine Cuticula mehr enthält. Der gleichen Ansicht schließt sich auch Haller[6] auf Grund seiner eigenen mikroskopischen Untersuchungen an. Er erblickt den Beweis für das Herauslösen der Cuticula beim Mercerisieren darin, daß die nach Einwirkung von Kupferoxydammoniak zurückbleibenden Häute der gewöhnlichen Baumwolle nach gründlichem Auswaschen mit konzentrierter Natronlauge die rein blaue Färbung der Zellulose ergeben, während vor der Auslaugung die braune Färbung der kuticularisierten Membranen resultiert. Nach Fränkel und Friedländer[7] verliert die Baumwolle während der Mercerisation die Cuticula und erhält deshalb einen höheren Glanz. Minajeff[8] ist dagegen der Ansicht, daß die Cuticula auch nach der Mercerisation im wesentlichen erhalten bleibt, aber etwas von ihrer Widerstandsfähigkeit gegen [illegible] einbüßt.

Zur Klärung dieser strittigen Fälle habe ich vor allem drei Gruppen von mercerisierten Baumwollenzwirnen mit Hilfe der Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot-Methode geprüft, u. z.:

1. roh mercerisiert, ungebleicht,
2. " " und nachher gebleicht,
3. gebleicht und nachher mercerisiert.

Die Zwirne, welche ich der Freundlichkeit meines Kollegen, Herrn Dr. Kind-Sorau verdanke, wurden mit Natronlauge von 30° Bé bei etwa 12° C mit und ohne Spannung mercerisiert. In jeder Gruppe gelangten verschiedene Spannungsgrade bis zum Zerreißen der Fäden zur Anwendung. Außer den genannten Proben habe ich noch zahlreiche mercerisierte Baumwollen des Handels

---

[1] Y. Henri, Détermination de la valeur commerciale des fibres de coton. 1902.

[2] [illegible] Zeitschr. f. Farbenindustrie, 1904, Nr 6.

[3] L. Schindler, Chem. Ztg. (Chem. Repert.) Jahrg. 1908 Nr 81.

[4] Cross, Bevan and Briggs, Journ. Chem. Soc. 1908, Nr [illegible]

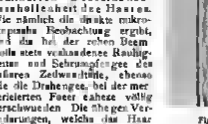
[5] T. F. Hanausek, Lehrbuch d. techn. Mikroskopie 1900.

[6] Haller, Zeitschr. f. Farbenindustrie 1907 Nr 6.

[7] A. Fränkel u. P. Friedländer, Mitt. d. Technol. Gew.-Museums in Wien 1898, neue Folge [illegible]

[8] Minajeff, Zeitschr. f. Farbenindustrie, 1905, Nr 7.

Digitized by Google



geprüft. Das Resultat meiner Untersuchungen möge im folgenden Platz finden.

1. **Roh mercerisierte, ungebleichte Baumwolle.** Das Mercerisieren der Baumwolle, welches wegen des resultierenden weicheren Griffes des Gespinstes zumeist im ungebleichten Zustande vorgenommen wird[1], übt keinen nennenswerten Einfluß auf die Cuticula und Eiweißbestandteile der Faser aus. Unter allen Umständen liegt die Cuticula nahezu in demselben Zustand vor wie bei der rohen Faser. Der einzige Unterschied besteht nur darin, daß im ersteren Falle eine teilweise Lockerung und Zerklüftung der Cuticula stattgefunden hat. Es geht dies besonders daraus hervor, daß die Cuticula nach Einwirkung von Kupferoxydammoniak sich sehr häufig in Form von Spiralbändern (Fig. 5 und 10) und querzerklüfteten Stücken von der Zellwandung abtrennt. Mit zunehmender Spannung während der Mercerisation geht auch eine stärkere Zerklüftung Hand in Hand. Blasige Auftreibungen der Zellwandung sind hie und da, jedoch bedeutend seltener wie bei der rohen Faser zu beobachten. Eiweißreste sind stets in genügender Menge vorhanden.

2. **Gebleichte mercerisierte Faser.** Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt die gebleichte mercerisierte Faser, gleichgültig ob die Bleiche vor oder nach der Mercerisation vorgenommen wurde. Von der Cuticula sind fast stets nur geringfügige Reste vorhanden, nicht selten ist sie gänzlich verschwunden; infolgedessen quillt die Faser unter sehr starker Verkürzung ziemlich gleichmässig auf, um sich nach einiger Zeit bis auf die im Innern vorhandenen geringfügigen Eiweißreste vollständig aufzulösen. Die von Hanausek beschriebenen rhombenförmigen Erweiterungen des Zellkanales sind auf größeren Strecken ziemlich gleichmäßig verteilt zu beobachten. Die Wandung zeigt in vielen Fällen eine sehr schöne äußere Spirale und eine innere Parallelstreifung. Nicht selten ist die Wandung in deutlich voneinander abgegrenzte, an mehreren Stellen durch klaffende Spalten getrennte Zonen gegliedert. Das nach der Quellung zurückbleibende Eiweiß findet sich in körniger Form oder in flächenförmigen, gewellten Längsstücken vor. Bekanntlich werden zur Mercerisation mit Vorliebe ägyptische Baumwollen verwendet, die von Haus aus einen hohen Eiweißgehalt aufweisen. Zum Färben von Kanadabalsampräparaten eignet sich die weiter oben angegebene Behandlung mit verdünnter Safraninlösung.

Phot. Prof. Dr. A. Herzog

Fig. 10. Mercerisierte gebleichte Baumwolle in Kupferoxydammoniak-Rutheniumrot (2 nebeneinander liegende Fasern mit viel Eiweiß). (Vergr. 201).

Nach dem hier Gesagten erleidet die Cuticula der rohen Baumwolle beim Mercerisieren keine nennenswerten chemischen und mechanischen Veränderungen. Erst durch den Bleichprozeß wird die Cuticula nahezu völlig zerstört. Es ist demnach zwischen roher und gebleichter mercerisierter Baumwolle wohl zu unterscheiden. Baumwolle, die nach einem vereinfachten Bleichverfahren, d. h. ohne Vorbehandlung mit kochenden Alkalien erst gebleicht und dann mercerisiert wird, zeigt große Mengen von Cuticularteilen. Da einerseits die rohe mercerisierte Faser einen erheblich größeren Glanz gegenüber der nicht mercerisierten Faser aufweist, und andererseits gebleichte ohne Spannung mercerisierte Baumwolle, die keine Cuticula mehr enthält, einen nur unerheblich größeren „lederartigen" Glanz besitzt als die rohe Faser, ist die oben angeführte Ansicht Fränkels und Friedländers widerlegt. Deren Unhaltbarkeit geht übrigens, wie schon Herzog angibt, auch daraus hervor, daß die gebleichte mercerisierte Baumwolle nach Einwirkung von kalter konzentrierter Natronlauge fast ebenso schrumpft wie echt mercerisierte und dabei ihren Glanz vollständig einbüßt. Der hohe Glanz der mercerisierten Faser, gleichgültig ob roh oder gebleicht, ist lediglich eine Folge der geänderten Oberflächenbeschaffenheit des Haares. Wie nämlich die direkte mikroskopische Beobachtung ergibt, sind die bei der rohen Baumwolle stets vorhandenen Rauhigkeiten und Schrumpfungen der äußeren Zellwandteile, ebenso wie die Drehungen, bei der mercerisierten Faser nahezu völlig verschwunden. Die übrigen Veränderungen, welche das Haar beim Mercerisieren erleidet, sind bereits bei so vielen Gelegenheiten beschrieben worden, daß sich hierüber besondere Ausführungen erübrigen.

Phot. Prof. Dr. A. Herzog

Fig. 11. Stück eines in Wasser liegenden Baumwollhaares mit starken Rauhungen (Vergl. 300).

Die roh mercerisierte ungebleichte Baumwolle ist bekanntlich für Farbstoffe viel aufnahmsfähiger wie die rohe Faser. Es geht dies unter Anderem aus den quantitativen Angaben von Knecht[2] deutlich hervor. Da nun in beiden Fällen die Cuticula in nahezu gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit vorliegt, kann sie nicht Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens sein. Ohne Zweifel sind hieran die Hydratation und die geänderte physikalische Struktur der Zellwandung Schuld. Bei gleicher Farbstoffmenge in der rohen und mercerisierten Faser ist die größere Farbentiefe der letzteren, wie ich in einer folgenden Arbeit zahlenmäßig beweisen werde, hauptsächlich durch die geänderte, d. h. relativ kleinere Oberfläche der Zelle bedingt.

---

[1] Georgievics, Chemische Technologie der Gespinstfasern.

[2] Knecht, Journ. Soc. Dyers a. Colourists, 1908, Nr. 24.

Maschinen zum Mischen und Mahlen von Kautschuk.

Von Ingenieur [illegible] Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Schluß.)

2. Das Mahlen.

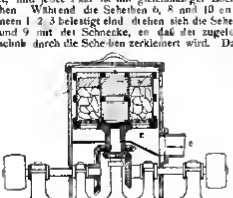
Zu denjenigen Stoffen, welche der Kautschukmasse beigemengt werden, gehören auch vulkanisierte Abfälle; vorher jedoch müssen diese fein gemahlen werden, damit sie verhältnismäßig homogen sind und gut in der Masse verteilt werden können. Außerdem wird vulkanisierter Kautschuk für die sogenannte Regeneration gemahlen, bei der es sich im wesentlichen darum handelt, den Kautschuk wieder plastisch zu machen und von dem Vulkanisationsschwefel und den sonstigen Beimengungen zu trennen. Das Mahlen wird meist mit Maschinen vorgenommen, die den Typus der Mischwalzwerke zeigen; nicht selten benutzt man überhaupt die gleichen Maschinen zum Mischen und Mahlen; zweckmäßiger ist jedoch die Verwendung besonderer Walzen. Da größere Mengen vulkanisierten Kautschuks nur unter erheblichem Kraftaufwand gemahlen werden können und die Maschinen infolgedessen besonders kräftig gebaut werden müssen, zieht man es vor, nicht so große Maschineneinheiten zu benutzen wie für das Mischen, statt dessen wird vorgeschlagen, den Kautschuk mit mehreren kleineren Walzwerken der Mischwalzenbauart zu bearbeiten, welche er nacheinander passiert. Hierzu hat Johnson (britische Patentschrift 20289 v. J. 1889) in dem unter einem Walzwerke befindlichen Sammelbehälter eine in einem Rohr umlaufende Förderschnecke angeordnet, die das Mahlgut über ein zweites Walzwerk fördert; hier fällt es zunächst auf ein Sieb, durch das die genügend zerkleinerten Teile an den Walzen vorbei in einen Behälter gelangen, während die gröberen Stücke auf die Walzen gleiten. Wenn nötig, können noch weitere Maschinen Verwendung finden. Mit Rücksicht auf die Arbeitsleistung der Mahlwalzen empfiehlt sich auch bei kleineren Ausführungen die Anordnung des Doppelantriebes wie bei den großen Mischwalzen. Damit die Maschinen je nach dem zu verarbeitenden Material schneller oder langsamer laufen können, hat man ferner vielfach einen veränderlichen Antrieb vorgesehen, der zwei oder drei verschiedene Arbeitsgeschwindigkeiten ermöglicht. Am besten wird den Anforderungen entsprochen, wenn die Mahlwalze mit einem besonderen Motor versehen ist, dessen Geschwindigkeit geregelt werden kann; eine solche Anordnung zeigt Fig. 7. Hier treibt ein Elektromotor die Hauptwelle der Maschine, welche mit dieser in der üblichen Weise durch eine Klauenkupplung in Verbindung steht. Die Walzen sind etwa 700 mm lang bei einem Durchmesser von 400 mm, und die ganze Maschine ist besonders kräftig gebaut. Bei solchen Walzwerken mit Einzelantrieb ist eine Sicherheitsausrückung wichtig; sie wirkt im vorliegenden Falle auf den Motorkontroller und bringt den Motor mit Sicherheit schnell zum Stillstand.

Fig. 8. Kautschukmühle von Gare.

Gänzlich abweichend von den Mahlwalzen sind die Kautschukmühlen von Gare, welche seit einigen Jahren bekannt sind. Die Maschine gemäß Figur 8 (britische Patentschrift 19894 v. J. 1906) besitzt drei Gehäuse 1, 2, 3, in denen sich eine Förderschnecke 4 dreht, welche den in den Trichter 18 gefüllten Kautschuk durch die zwischen den Gehäusen befindlichen

Fig. 9. Garesche Mühle mit Reibscheiben.

Fig. Schweres Mahlwalzwerk mit direktem Motorbetrieb von Shaw.



gelochten Scheiben 5, 6, 7, 8 und 9, 10 hindurchpreßt. Diese Scheiben sind paarweise dicht übereinander angeordnet, und jedes Paar ist mit gleichmäßiger Lochung versehen. Während die Scheiben 6, 8 und 10 an den Gehäusen 1, 2, 3 befestigt sind, drehen sich die Scheiben 5, 7 und 9 mit der Schnecke, so daß der zugeführte Kautschuk durch die Scheiben zerkleinert wird. Da die Zahl der Bohrungen der Scheiben in Richtung der Förderung des Kautschuks zunimmt, wird das Material allmählich feiner gemahlen. An das Gehäuse 3 schließt sich eine Kammer 11 an, welche Mahlscheiben 12, 13, 14, 15, 16 enthält, die sämtlich gleichartig durchbohrt sind. Die Scheiben 12, 14 und 16 sind auf der Schneckenwelle befestigt, während Scheiben 13 und 15 lose sind; der bereits zerkleinerte Kautschuk wird zwischen diesen Scheiben fein gemahlen und fällt nach unten in einen Sammelbehälter. Bei den Maschinen nach der britischen Patentschrift 8976 v. J. 1907 ebenfalls von Gare findet die Zerkleinerung des Kautschuks zwischen reibeisenartigen Flächen statt. Die Ausführungsform gemäß Fig. 9 weist zwei in entgegengesetztem Sinne umlaufende Scheiben 1, 2 mit reibeisenartigem Belag auf, welche eine feste Trommel 3, in die der Kautschuk durch Trichter 4 eingeführt wird, einschließen. Das gemahlene Gut gelangt in den Behälter 5, der mit einer Saugleitung 6 verbunden ist. Infolge letzterer Anordnung durchstreicht ein Luftstrom die Maschine, der an den Mahlflächen entlang strömt und somit diese und das Mahlgut abkühlt. Nach Figur 10 sind zwei Reibtrommeln 1 und 2 konzentrisch angeordnet, die ebenfalls entgegengesetzt rotieren. Unten ist zwischen beiden Trommeln eine Reibscheibe 3 gelagert, die entweder feststeht oder an der Rotation einer der Trommeln teilnimmt. Das Material wird durch ein Gewicht 4 belastet und nach der Zerkleinerung durch das Rohr 5 abgesaugt. Um die Zuführung des Materials zu verbessern, und auch größere Stücke ohne Vorzerkleinerung mahlen zu können, wendet Gare die in Fig. 11 dargestellte Vorrichtung an (vgl. D. R. P. 234213). Vor der Trommel d mit dem Reibbelag c befindet sich ein Tisch f, neben dem eine geriefelte Walze m gelagert ist, die durch ein Schaltgetriebe absatzweise gedreht wird. Die Kautschukstücke k werden gegen die Walze m durch mehrere Rollen r gepreßt, die an beweglichen unter der Wirkung von Federn s stehenden Druckstempeln e sitzen. Diese Stempel bewegen sich in einem Rahmen a, der in den Ständern e am Gehäuse b in verschiedener Höhenlage einstellbar ist und passen sich selbsttätig der Dicke der Kautschukstücke an. Die Bewegung der Stempel nach unten wird durch verstellbare Stifte 3, 4 begrenzt. Schließlich sei noch die Maschine von Gardner erwähnt (britische Patentschr. 17 327 v. J. 1909 und amerikanische Patentschr. 984 758). Hier dient zum Mahlen eine Walze, die mit einer Anzahl von Schleifkörpern aus Karborundum oder einem ähnlichen Stoff besetzt ist und während der Drehung achsial hin und her verschoben wird. Das Material wird in einen horizontal angeordneten Kasten gefüllt, der bis zur Schleifwalze reicht, wo er offen ist, und in diesem durch einen Schieber gegen die Walze gepreßt. Besonderer Wert ist hier auf eine gute Kühlung des Kautschuks und der Arbeitsflächen der Walzen gelegt. Letztere ist hohl und mit Speichen versehen, die nach Art von Ventilatorflügeln ausgebildet Luft achsial ansaugen und radial durch Oeffnungen zwischen den Schleifkörpern ausblasen. Der das Material aufnehmende Kasten ist mit Doppelwandungen ausgestattet, zwischen denen Luft eingeführt werden kann, welche an das Material durch Ausströmöffnungen an den inneren Wänden gelangen kann.

Fig. 10. Mühle von Gare mit Reibtrommeln.

s
f
w
e
c
c
k
f
m
t
d
b
Fig. 11. Zuführungsvorrichtung von Gare.

Die künstlichen Peche und Asphalte.

Von E. J. Fischer.

(Fortsetzung.)

Einen Analysengang zur Unterscheidung der wichtigsten Peche und Asphalte (Steinkohlen- und Braunkohlenteerpech, Fettpeche, Petroleumpech, Holzpech und Naturasphalt) stellten E. Donath und B. M. Margosches[1]) auf. Der Untersuchungsgang besteht aus 3 Hauptgruppen (Destillationsprobe, Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, sukzessive Extraktion mit Petroleumäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff), die in weiteren Untergruppen die mögliche Pechsorte ermitteln lassen.

Eine weitere Probe zur Unterscheidung der natürlichen Asphalte von Petroleumpech und Steinkohlenteerpech rührt von J. Toth[2]) her. Nach derselben sollen die Extraktionsrückstände der Pechmaterialien von der Behandlung mit Weingeist, Benzin und Schwefelkohlenstoff beim Aufkochen mit Wasser und nachherigem Erkalten an das Wasser nur sehr wenig abgeben und an der Sandoberfläche nur wenig schwarze, schwimmende Anteile absetzen, falls die Extraktionsrückstände natürlichem Asphalt entstammten, hingegen beträchtlich viel Ablagerungen liefern, wenn sie aus Steinkohlenteerpech erhalten wurden.

E. Graefe[1]) veröffentlichte ein Verfahren zur Unterscheidung des Braunkohlenteerpeches von anderen Pechen. Verfasser teilt mit, daß das Braunkohlenteerpech nicht ein einheitliches Produkt darstellt, sondern nach seiner Gewinnungsart entweder Oelrückstandspech oder Schwelteerpech sein kann. Da letzteres aus mit Kreosotöl versetztem Schwelteer erzeugt wird, so lassen sich darin Phenole in größeren Mengen nachweisen, während Oelrückstandspech von

---

[1]) Chem.-Ind. 1906, Nr. 9.

[2]) Chemiker-Zeitung 29 (1905) Nr. 69, 899.

[1]) Chemiker-Zeitung 30 (1906) Nr. 22, 298.

Digitized by Google

diesen Körpern nur sehr geringe Mengen enthält. Zum Phenolnachweis bedient sich Graefe der Diazoprobe, in dem Zusatz einiger Tropfen Diazobenzolchloridlösung (aus Anilin, Salzsäure und Natriumnitritlösung in der Kälte bereitet) zu der durch Auskochen des betreffenden Peches mit Normalnatronlauge und Filtrieren erhaltenen Lösung bestehend. Bei Gegenwart von viel Phenolen tritt die Bildung eines rotbraunen Niederschlags ein, bei wenig Phenolen nur eine entsprechende Färbung.

Zur Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt verwerten J. Marcusson und R. Eickmann[1] das Verhalten der öligen Anteile, welche in folgender Weise aus den Pechprodukten erhalten werden. 10 g derselben werden in 15 ccm Benzol gelöst, und die erhaltene Lösung unter Umschütteln in 200 ccm Petroleumäther (Siedepunkt bis 80° C) eingegossen. Das Gefäß wird mit 50 ccm Petroleumäther nachgespült und die Lösung zur Hauptmenge gefügt. Nach einigem Stehen werden die ausgefallenen Asphaltstoffe durch Absaugen getrennt. Das Filtrat wird hierauf dreimal mit je 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die Säure wird abgelassen und durch Nachwaschen mit alkoholischer Normallauge und dann mit Wasser entfernt. Nach dem Abdestillieren des Petroleumäthers wird der Rückstand bei 105° C 15 Minuten getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Öle zeigen, wenn sie von Naturasphalten herstammen, gelbbraune bis braune Farbe und sind bei 20° fließend (Ausbeute 1,4—31%). Erdölpeche liefern dagegen bei 20° nicht fließende Produkte von salbenartiger Beschaffenheit und grüner bis grünschwarzer Farbe in einer Ausbeute von 26—58%. Ferner gibt der Paraffingehalt (3,3—16,6%) der aus Erdölpechen gewonnenen salbenartigen Produkte ein gutes Merkmal zur Unterscheidung von den Naturasphalten, da die obigen öligen Produkte keine Paraffinausscheidungen erkennen lassen.

Ausführliche Angaben über die in Amerika üblichen technischen Untersuchungsmethoden für Petroleumpeche und Naturasphalte liefert D. Lohmann[2]. Es werden folgende Bestimmungen behandelt: Penetrations- oder Eindringungsvermögen (hierzu Apparat von Dow, beruhend auf dem Eindringen in 1/10 mm einer mit Gewichten beschwerten Nadel in den Asphalt), Gesamtbitumen (in Schwefelkohlenstoff löslich), Organisch-Unlösliches, Mineralbestandteile, in Tetrachlorkohlenstoff lösliches Bitumen, in Naphtha von 70° Bé lösliches Bitumen, flüchtige Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoff, Schwefel, ferner die Duktilität oder Zähigkeit vor und nach dem Versetzen mit Flux (stark asphalthaltigem dickflüssigem Petroleumrückstand), gemessen mit der Duktilitätsmaschine von Dow und Smith.

A. Loebell[3] gründet den Nachweis von Steinkohlen- oder Braunkohlenteerpech neben Naturasphalt und Erdölpechen auf den Gehalt der ersteren an Phenolen und deren Homologen, wofür Loebell Azeton als geeignet findet. Zeigen die mit farblosem Azeton gewonnenen Pechauszüge stärkere Färbung, so können phenolhaltige Peche zugegen sein; der Azetonauszug wird in diesem Falle eingedampft und der Rückstand nach der von Graefe angegebenen Diazobenzolchloridprobe weiter geprüft.

In der nachstehenden tabellarischen Uebersicht stellt der Verfasser vorliegender Abhandlung die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen zusammen, die er mit künstlichen Pechen und zum Vergleich auch mit einigen Naturasphalten in Bezug auf ihr Verhalten zu einigen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur angestellt hat. Kurze Erläuterungen und Ergänzungen folgen unmittelbar dieser Tabelle.

Name der künstlichen Peche bzw. Naturasphalte	Farbe Konsistenz Bruch	Geruch beim Erhitzen im Reagensrohr	Verhalten von 0,5 g Material zu 5 ccm Lösungsmittel nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln					Charakteristische Kennzeichen
			Aethylalkohol v. 96,5% Tr.	Amylalkohol	Azeton	Petroleumäther 0,64—0,67	Anilin	
I. Künstliche Peche.								
1. Steinkohlenteerpech (weiche Sorte)	schwarz weich und zähe	stark phenolartig	s. wg. l. rotgelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	l. l.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	fast l.	1. Beim Destillieren [illegible] in Alkohol und in Eisessig lösl. Destillat. 2. Das spezif. Gewicht des Destillats ist größer als 1. 3. Enthält 21 und mehr % freien Kohlenstoff. 4. Gibt die Anthracenprobe.
2. Steinkohlenteerpech (harte Sorte)	schwarz hart muschelig	phenolartig	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	l. l.	s. wg. l. hellgelbe Fl. starkgrüne Fz.	l.	
3. Braunkohlenteerpech (Oelpech)	schwarz weich	Schwelteergeruch	wg. l. gelbbraune Fl.	t. l.	t. l.	wg. l. gelbbraune Fl. braungrüne Fz.	fast l.	1. Färbt alkoholische Kalilauge rotbraun. 2. Zeigt die Graefesche Diazobenzolreaktion schwach.
4. Braunkohlenteerpech (Säurepech)	schwarz ziemlich weich	Schwelteergeruch	s. wg. l. gelbe Fl.	wg. l.	s. wg. l. braungelbe Fl.	l. l. grünbraune Fz.	wg. l.	1. Färbt alkoholische Kalilauge tiefbraun. 2. Zeigt die Graefesche Diazobenzolreaktion stark.
5. Petroleumpech aus Ungarn	schwarz mittelhart	nach erhitztem Maschinenöl	s. wg. l. strohgelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. strohgelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. dunkelrotbraune Fl. grüne Fz.	l. l. tiefbraune Fl. braungrüne Fz.	wg. l. dunkelbraune Fl. grüne Fz.	1. Ist fast frei von Asche. 2. Das spezif. Gewicht des Destillats nicht über 1. 3. Zeigt in seinem Destillat mehr als 2% Paraffin.
6. Petroleumpech (Baku, weiche Sorte)	schwarz weich und zähe	nach erhitztem Maschinenöl	s. wg. l. gelbe Fl. bläulichgrüne Fz.	wg. l.	t. l. dunkelbraune Fl.	l. l. gelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. dunkelbraune Fl. dunkelgrüne Fz.	desgleichen.
7. Petroleumpech (Baku, härtere Sorte)	schwarz ziemlich hart	nach erhitztem Maschinenöl	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	wg. l.	l. l. dunkelbraune Fl. grüne Fz.	l. l. dunkelgelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. dunkelbraune Fl. grüne Fz.	desgleichen.

---

[1] Chemiker-Zeitung 32 (1908) Nr. 80.

[2] Chemiker-Zeitung 35 (1911) Nr. 46, 667.

[3] Chemiker-Zeitung 35 (1911) Nr. 45, 608.

Digitized by Google

Name des künstlichen Peches bezw. Naturasphaltes	Farbe Konsistenz Bruch	Geruch beim Erhitzen im Reagensrohr	Verhalten von 0,5 g Material zu 5 ccm Lösungsmittel nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln					Charakteristische Kennzeichen
			Aethylalkohol = 99,8% Tr.	Amylalkohol	Aceton	Petroleumäther 0,66–0,67	Anilin	
8. Cottonpech	schwarz mittelhart spröde	nach stark erhitztem Baumwollsamenöl	l. dunkelbraune Fl.	l. tiefbraune Fl.	l. tiefbraune Fl.	s. wg. l. gelbe Fl. fast ohne Fz.	l. dunkelbraune Fl.	1. Geruch nach stark erhitztem fettem Oel. 2. Löslichkeit in Alkohol. 3. Verseifbarkeit mit alkoholischer Lauge.
9. Wollfettpech	tiefschwarz ziemlich weich u. zähe	stechender Akroleingeruch	s. wg. l. schwach gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. dunkelgrüne Fz.	l. tiefbraune Fl.	fast nl.	1. Zeigt Akroleingeruch b. Erhitzen. 2. Gibt die Cholesterinreaktion nach Liebermann.
10. Stearinpech (weiche Sorte)	schwarz weich, zähe	Akroleingeruch	fast nl. schwach gelbe Fl. grünlichblaue Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. dunkelgelbbraune Fl.	t. l.	s. wg. l. dunkelgelbe Fl. grüne Fz.	1. Zeigt Akroleingeruch beim Erhitzen. 2. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind dunkelbraun, dickflüssig, in heißem Alkohol klar löslich, in Petroleumbenzin von 0,70 spez. Gew. fast nl. 3. Gibt keine Cholesterinreaktion.
11. Stearinpech (härtere Sorte)	schwarz ziemlich hart	Akroleingeruch	fast nl. schwach gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l.	fast nl.	
12. Harzpech (helle Sorte)	hellbraun hart spröde	Harzgeruch	l.	l.	l.	wg. l. gelbe Fl.	fast l.	1. Zeigt beim Erhitzen Geruch nach geschmolzenem Kolophonium. 2. Gibt die Harzreaktion nach Storch-Morawski.
13. Harzpech (dunkle Sorte)	dunkelbraun mittelhart spröde	Harzgeruch	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l.	t. l.	wg. l. dunkelgelbe Fl.	fast l.	desgleichen.
14. Glyzerinpech	dunkelgrünbraun, sehr zähflüssig u. klebrig	Akroleingeruch	nl.	nl.	nl.	nl.	nl.	1. Zeigt Akroleingeruch beim Erhitzen. 3. Ist in Eisessig l.
15. Naphtholpech	schwarz ziemlich hart zusammenbackend	charakterist. Geruch nach α-Naphthol	s. wg. l. braungelbe Fl.	fast l. grünlichschwarze Fl.	l. dunkelbraune Fl.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	l. dunkelbraune Fl.	1. Ein in die wässerige Auskochung u. dann in Salzsäure getauchter Fichtenspan färbt sich an der Sonne grün.
16. Anthracenpech	tiefschwarz hart muschelig	Phenolgeruch	fast nl. gelbe Fl.	wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l. rotbraune Fl. grüne Fz.	fast nl. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l. dunkelbraune Fl.	1. Gibt beim Erhitzen ein gelbes Sublimat. 2. Vorhandensein von Anthracen in größeren Mengen (Probe von Luck).
17. Oelgasteerpech	tiefschwarz ziemlich weich und zähe	unbestimmter leuchtgasähnlicher Geruch	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	s. wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l. orangegelbe Fl. dunkelgrüne Fz.	wg. l. dunkelbraune Fl. grüne Fz.	l. tiefbraune Fl.	nicht vorhanden.
18. Knochenpech	schwarz ziemlich weich von unangen. Geruch	starker Tierölgeruch, dabei Entwicklung gelbbrauner Dämpfe	t. l. tiefdunkelbraune Fl.	t. l. braunschwarze Fl.	t. l.	s. wg. l. gelbbraune Fl. grüne Fz.	l. braunschwarze Fl.	1. Gibt beim Destillieren alkalisch reagierende Produkte. 2. Ist in alkohol. Kalilauge fast l.
19. Torfteerpech	braunschwarz hart muschelig	nach geschweeltem Torf, dabei Entw. gelbweißer Dämpfe	t. l. gelbbraune Fl.	t. l.	t. l.	fast nl. schwach braune Fl.	fast l.	1. Gibt beim Erhitzen intensiven Torfteergeruch. 2. Ist in alkohol. Kalilauge fast l.
20. Holzteerpech (aus Kiefernholz)	dunkelbraun mittelhart spröde	starker Holzteergeruch, (Kiengeruch)	wg. l.	l.	l.	s. wg. l. rotbraune Fl. schwachgrüne Fz.	fast l.	1. Gibt beim Destillieren sauer reagierende Produkte (Holzessiggeruch). 2. Ist in Tetrachlorkohlenstoff l.
21. Holzteerpech (aus Laubholz Birke)	schwarz hart, glänzend muschelig	Kreosotgeruch	t. l.	t. l.	fast l.	fast nl. schwach strohgelbe Fl.	l.	wie vorhergehend.
22. Holzteerpech (aus Laubholz Buche)	schwarz hart glänzend muschelig	Kreosotgeruch	t. l.	wg. l. gelbbraune Fl.	l. tiefbraune Fl.	fast nl.	fast l.	desgleichen, doch in Tetrachlorkohlenstoff wg. l.
23. Montanpech (Marke Standard)	tiefschwarz etwas weich u. wachsartig spröde	nach hoch erhitztem Paraffin	nl.	s. wg. l. schwachgelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. gelbe Fl. grüne Fz.	t. l. tiefbraune Fl.	nl.	1. Ist nl. in Dichlorhydrin. 2. Ist nl. in Acetessigester.

Digitized by Google

Name des künstlichen Peches bzw. Naturasphaltes	Farbe Konsistenz Bruch	Geruch beim Erhitzen im Reagensrohr	Verhalten von 0,5 g Material zu 5 ccm Lösungsmittel nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln					Charakteristische Kennzeichen
			Aethylalkohol v. 95,5% Tr.	Amylalkohol	Aceton	Petroleumäther 0,64—0,67	Anilin	
II. Pixoide.								
24. Ceresinasphalt	braunschwarz ziemlich weich von Ozokeritgeruch	Erdwachsgeruch	nl.	n. wg. l.	n. wg. l.	wg. l. schwach gelbe Fl.	nl.	1. Ist nl. in Eisessig. 2. Ist nl. in Nitrobenzol.
25. Carnaubapech	dunkelbraungelb sehr hart spröde	nach geschmolzenem Carnaubawachs	nl.	nl.	fast nl.	nl.	nl.	1. Beim Erhitzen zeigt sich charakteristischer aromat. Geruch nach geschmolzenem Carnaubawachs.
III. Naturasphalte.								
26. Bergteer (Erdteer) von Lobsann i. E.	tiefschwarz weich sehr zähe	charakteristischer Asphaltgeruch	fast nl. blaue Fz.	n. wg. l. schwach gelbe Fl. grüne Fz.	n. wg. l. braungelbe Fl. grüne Fz.	fast l.	fast nl.	1. Der Extraktionsrückstand von der Behandlung der Probe mit Petroleumäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist grau, gelb bis rotbraun. 2. Bis über 35% mineralische Stoffe können vorhanden sein. 3. Zeigen im öligen Destillat höchstens einen Paraffingehalt von 0,6%.
27. Asphalt (syrischer)	braunschwarz hart muschelig	Asphaltgeruch	fast nl.	t. wg. l.	n. wg. l.	l. l.	n. wg. l.	
28. Asphalt (Trinidad épuré)	schwarz hart muschelig	Asphaltgeruch	fast nl.	n. wg. l. dunkelgelbe Fl. hellgrüne Fz.	n. wg. l. dunkelgelbe Fl. grüne Fz.	wg. l. rotbraune Fl. dunkelgrüne Fz.	wg. l. braungelbe Fl. dunkelgrüne Fz.	
29. Asphalt (Merival)	schwarz sehr hart muschelig	Asphaltgeruch	fast nl.	fast nl.	n. wg. l. dunkelgelbe grüne Fl.	wg. l. gelbbraune Fl.	n. wg. l. schwach grüne Fz.	

Abkürzungen: l. = löslich; wg. l. = wenig löslich; nl. = nicht löslich; Fl. = Flüssigkeit
t. l. = teilweise löslich; n. wg. l. = sehr wenig löslich; Fz. = Fluoreszenz

I. Eigentliche Peche

Steinkohlenteerpech wird aus dem bei der Leuchtgasbereitung und Kokerei sowie auch bei dem Generator- und Holzkohlenbetrieb als Nebenprodukt gewonnenen Steinkohlenteer hergestellt. Die Pechausbeute beträgt etwa 50—60 %. Um Weichpech zu erhalten, unterbricht man die Teerdestillation gerade vor dem Uebergehen der Anthracenöles, oder, wenn das spezif. Gewicht des Destillats 1·090 beträgt. Hartpech bleibt zurück, wenn das Destillat das spezif. Gewicht 1·120 besitzt und alles Anthracenöl abdestilliert ist. Zwischen beiden Pechsorten liegt das sogenannte Mittelpech. Gewöhnlich wird mit Hartpech gearbeitet und dieses nach Bedarf durch Zusatz von Schweröl wieder weich gemacht. Das in der Konsistenz den natürlichen Weichasphalten hergestellte Weichpech führt auch den Namen Steinkohlenteergoudron oder Goudron minérale. Das Steinkohlenteerpech bildet schwarze, etwas harzartige, mehr oder weniger spröde Massen von muscheligem Bruch und charakteristischem, jedoch schwachem Teergeruch. Das spezif. Gewicht schwankt zwischen 1,2—1,3. Der Erweichungs- bezw. Schmelzpunkt liegt nach G. Lunge bei Weichpech 40° bzw. 50° C, bei Hartpechen 80° bzw. 90° C. (Schmelzpunkt nach Krämer Sarnow bestimmt.) Lösungsmitteln gegenüber zeigt das Steinkohlenteerpech ein ähnliches Verhalten wie der Naturasphalt, doch wird es im Gegensatz zu diesem von Petroleumäther und anderen Erdöldestillaten fast gar nicht aufgelöst. Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen jedes Pech bis auf den freien Kohlenstoff und die geringen mineralischen Bestandteile bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Nach den Angaben von H. Köhler*) enthält das Steinkohlenteerpech 60% Körper der Reihe $C_{6n}\,H_{n}$, die löslichen Bestandteile umfassend, und 40% Körper der Reihe $C_{1n}\,H_{4n}$, außerdem freien Kohlenstoff und unlösliche Stoffe. Außer höheren Kohlenwasserstoffen wie z. B. Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren usw. sind auch hydrierte Kohlenwasserstoffe und stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. Carbazol, im Steinkohlenteerpech aufgefunden worden. Einige von Donath und Margosches untersuchte Pechproben ergaben folgende Zahlen: 40—45% in Benzol, 15—25% in Petroleumäther, 0,5—15% in Schwefelkohlenstoff lösliche Anteile und 29—38% kohlige Stoffe. Der Aschengehalt betrug 0,05—1,4%.

E. Graefe stellte in einer Pechprobe vom Schmelzpunkt 91—92 (nach Kr. — S.) einen Schwefelgehalt von 0,31% und die Jodzahl 50 fest. Für die letztere fanden Lunge und Krepelka bei einem Weichpech 69,34 und bei einem Hartpech 64,39.

Braunkohlenteerpech entsteht bei der bei der Destillation der Braunkohle (Schwelkohle oder Pyropissit) erhaltenen schwereren Oele und Säureteere als Nebenprodukt der Paraffin- und Solarölindustrie. Das **Weichpech** (Goudron) ist von schwarzer Farbe, zähe und meist von schwachem eigenartigem Geruch, der fast allen Produkten der Schwelkohlenteerindustrie mehr oder weniger anhaftet. Das **Hartpech** ist schwarz, von muscheligem Bruch, spröde und glänzend. Der Schmelzpunkt der Braunkohlenteerpeche liegt innerhalb der weiten Grenzen von 45—90°, ihre besten Lösungsmittel sind Benzol, Terpentinöl, Chloroform. Braunkohlenteerpech besteht hauptsächlich aus den Kondensations- und Polymerisationsprodukten aliphatischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe neben geringeren Mengen hochmolekularer carbozyklischer Kohlenwasserstoffe, von denen z. B. Picen isoliert wurde. Nach C. Mennecke enthält das Braunkohlenteerpech 99,75% Bitumen und 0,25% mineralische Stoffe, wenig oder keinen freien Kohlenstoff. E. Donath und B. M. Margosches fanden die folgende Zusammensetzung einer Probe Braunkohlenteerhartpeches: 86,5% in Benzol, 12% in Petroleumäther, 0,3% in Schwefelkohlenstoff lösliche Anteile und 2,0% kohlige Rückstände, während ein Weichpech

---

*) H. Köhler, Die Chemie und Technologie der natürl. und künstlichen Asphalte, Braunschweig 1904, 99.

Digitized by Google

entsprechend 15,5% bzw. 81% bzw. 0,7% bzw. 2,5% davon enthielt. E. Graefe ermittelte folgende Zahlenwerte für zwei Braunkohlenpechsorten:

	Braunkohlen-Säureharzpech	Braunkohlen-teerölpech
Schwefel	2,14%	1,38%
Jodzahl	93,7	66,5
Schmelzpunkt	86°C	52°C

(n. Kraemer-Sarnow)

Erdölpech (Petroleumpech, Petroleum pitch). Diese Pechart wird teils als Rückstandspech bei der Destillation von schweren Oelen, teils aus dem Säureteer bei der Verarbeitung des Rohpetroleums nebenbei erzeugt. Es bildet mehr oder weniger harte tiefschwarze, oft auch harzartige und zähe Massen von schwachem Asphaltgeruch. Sie besitzen nach G. Lunge und Krepelke das spez. Gewicht 1,036—1,174, die Schmelzpunkte von 15,2—118,2°C. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach stehen sie den natürlichen Asphalten am nächsten und werden von manchen Chemikern als identisch mit diesen erklärt. Sie enthalten hochmolekulare gesättigte und ungesättigte Fettkohlenwasserstoffe sowie polyzyklische, zum Teil polymerisierte und kondensierte Verbindungen sowie geringe Mengen schwefelhaltiger organischer Stoffe. Donath und Margosches ermittelten folgende Zusammensetzung bei einigen Erdölproben:

	Weichpech	Hartpech
In Benzol lösliche Stoffe	25,5%	27%
In Petroleumäther lösliche Stoffe	68,5%	59%
In Schwefelkohlenstoff lösliche Stoffe	1,5%	4,5%
Kohlige Stoffe	1,5%	9%

Der Aschengehalt wurde bei zahlreichen Pechproben zwischen 0,17 und 0,6 gefunden.

Graefe stellte folgende Zahlenwerte für Petroleumpeche auf: Schwefelgehalt 1,0—1,17%, Schmelzpunkt 33—126°C und Jodzahl 49,4—103,5. Letztere bestimmten Lunge und Krepelke zu 44,8—52,0.

Torfteerpech (Torfpech). Es wird in ähnlicher Weise wie das Braunkohlenteerpech aus den Torfteerölen und Säureharzen beim Destillieren als Rückstand gewonnen. Es bildet mittelharte Stücke von matt schwarzer Farbe und schwachem Torfteergeruch und gleicht in seinen übrigen Eigenschaften dem Braunkohlenteerpech. Ueber die chemische Zusammensetzung liegen noch keine genaueren Angaben vor, es dürfte jedoch das Torfpech dem Braunkohlenteerpech in dieser Hinsicht sehr nahestehen.

Montanpech (Montanpitch). Dieses Pech wird als Nebenprodukt der Montanwachs-Fabrikation erzeugt. Hierzu dient das aus der thüringischen Braunkohle mittels Benzins extrahierte braune, wachsähnliche Bitumen, welches nach D. R. P. 101 373 in einer Destillierblase auf 300°C erhitzt und durch Hindurchleiten von auf 250° überhitztem Wasserdampf in ein Destillat (Montanwachs) und einen Pechrückstand zerlegt wird. Dieser ist das Montanpech, welches je nach der Art und Beschaffenheit des verwendeten Bitumens und der Destillierweise etwas wechselnde Eigenschaften zeigt. Gewöhnlich erscheint das Montanpech als eine tiefschwarze, etwas spröde, nicht sehr harte, glänzende Masse, die oft wachsartige Eigenschaften besitzt. Die Hauptbestandteile dieses Peches sind höhere Paraffinkohlenwasserstoffe, daneben kommen auch ungesättigte höhere Kohlenwasserstoffe verschiedener anderer Reihen darin vor.

Holzteerpech (Holzpech) kann sowohl aus dem Holzteer direkt als auch aus dessen schweren öligen Destillaten durch erneute Destillation erzeugt werden. Das Produkt ist ebenso wie der betreffende Teer von verschiedenen Eigenschaften, je nachdem es aus Laub- oder Nadelholz herstammt. Es wird in bräunlichschwarzen, oft ziemlich weichen, aber auch harten, spröden Stücken von tiefschwarzer Farbe und Glasglanz in den Handel gebracht. Beim Anwärmen ist ein ziemlich kräftiger Geruch nach Holzteer eigen, wodurch es sich in den meisten Fällen schon äußerlich leicht von anderen Pecharten unterscheiden läßt. Das Holzteerpech enthält viel sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Phenolderivate und deren Kondensationsprodukte, außerdem auch höhere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Der Schwefelgehalt beträgt durchschnittlich 0,5%, der Aschengehalt schwankte bei 3 Sorten zwischen 0,2—1,1%. E. Graefe fand bei einer Holzpechprobe: In Benzol lösliche Stoffe 42%, Jodzahl 140, Schmelzpunkt (nach Kraemer-Sarnow) 193°C. Ein Schwefelgehalt konnte in diesem Muster nicht festgestellt werden.

Stearinpech entsteht als mehr oder weniger weicher bis wachsharter, tiefschwarzer Rückstand bei der Destillation der Fettsäuren, speziell des Rohstearins, mit überhitztem Wasserdampf bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur. Hierbei entsteht zuerst ein teerartiger Rückstand (Stearingoudron), der bei weiterem Destillieren mit stark überhitztem Wasserdampf bei ca. 300°C jenes Pech liefert. Die Ausbeute an Pech beträgt 2—3% vom angewandten Fett. E. Donath und R. Strasser[1] fanden in einem Stearinpech 21,6% alkohollösliche Bestandteile, deren Lösung fluoreszierte und schwach sauer reagierte, und 9,0% verseifbare Stoffe (Neutralfette und Fettsäuren). Bei der Destillation dieses Peches wurden 80,5% flüchtige Substanzen und 19,5% sehr fester Koks erhalten.

Devlee[2] bestimmte in einem Stearinpech die Menge der in Petroleumbenzin löslichen und unlöslichen Stoffe, deren Mengen 71,05 bzw. 28,95% betrugen. Dieselbe Pechprobe zeigte einen Schwefelgehalt von 0,04% und einen Aschengehalt von 5,5%. Bei einer weiteren, von Graefe untersuchten Stearinpechprobe wurden folgende Zahlen ermittelt: Schwefelgehalt 0,67, Jodzahl 48,4, Schmelzpunkt 43°C. Untersuchungsergebnisse von zwei Stearinproben teilt F. Donath[3] mit: 82,01 und 67,59% Gesamtfett, als Stearinsäure berechnet, 16,12 und 31,08% Unverseifbares, 2,4 und 1,35% Glyzerin und 0,97—8,67% Aetherunlösliches. Der Aschengehalt beträgt in der Regel nur wenige Zehntelprozente. Das Stearinpech zeigt wie alle übrigen Fettpeche beim starken Erhitzen den charakteristischen Geruch nach angebranntem Fett (Akroleingeruch).

Cottonpech (Cottonpitch), ein bei der Raffination des Cottonöls (Baumwollsamenöls) bzw. Gewinnung des Cottonstearins gewonnenes Nebenprodukt. Es gleicht dem Stearinpech in seinem Aussehen und Eigenschaften.

Wollfettpech (Wollpech) wird bei der Destillation des rohen Wollfettes mittels überhitzten Wasserdampfes als Pechrückstand von tiefschwarzer Farbe, sehr zäher Beschaffenheit und schwachem Geruch nach rohem Wollfett erhalten. Nach Graefe beträgt der Schmelzpunkt 32°C, die Jodzahl 36,9 und der Schwefelgehalt 0. In zwei von E. Donath untersuchten Wollfettpechproben wurden folgende Zahlen ermittelt: Säurezahl 13,07 und 16,7, Verseifungszahl 46,56 und 70,32, Aetherunlösliches 52,84 und 77,56. — Der Aschengehalt wurde bei mehreren Proben zu 1,0—1,5% festgestellt.

Knochenteerpech (Knochenpech). Bei der Herstellung von Knochenkohle in eisernen Zylindern werden die Destillationsprodukte Teer und Oele nebenher gewonnen. Der an Pyridinbasen reiche Teer liefert ein mattschwarzes, mittelhartes Pech von geringer Sprödigkeit und schwachem unangenehmem Geruch und Knochenteeröl (Dippels Tieröl).

---

[1] Chem. Ztg. 17 (1893) 1788.

[2] Chemist and Drug. 29, 604.

[3] Chem. Revue XII (1905), Heft 2.

Oelgasteerpech (**Oelgasteergoudron**) entsteht als Nebenprodukt bei der Oel- oder Fettgasfabrikation. Hierzu dienen die bei der Verarbeitung der Braunkohlen und des bituminösen Schiefers, sowie auch die schweren bei der Erdölraffination erhaltenen sogenannten „Gasöle“. Aus dem beim Vergasungsprozeß abfallenden Oelgasteer, welcher hinsichtlich seiner Eigenschaften in der Mitte zwischen dem Steinkohlen- und Braunkohlenteer steht, kann durch Destillation das Oelgasteerpech gewonnen werden; es bildet eine sehr zähe, tiefschwarze, fast geruchlose, ziemlich weiche Masse, die den Weichpechen aus dem Steinkohlen- und Braunkohlenteer in vieler Beziehung ähnlich ist.

Harzpech (**Kolophoniumpech**) ist der Rückstand vom Destillieren des Kolophoniums zum Zwecke der Harzölgewinnung. Dieses Pech ist von hellerer oder dunklerer brauner Farbe, sehr spröde, etwa von der Härte des Kolophoniums und deutlichem Harzgeruch. Eine von Graefe untersuchte Harzpechprobe lieferte folgende Resultate: Schmelzpunkt (nach Krämer-Sarnow) 195°C, Schwefelgehalt 0, Jodzahl 140, benzollösliche Stoffe 42%.

Glyzerinpech (**Glyzeringoudron**) wird als ein sehr zäher, oft halbflüssiger Rückstand bei der Raffination des Rohglyzerins mittels überhitzten Wasserdampfes erhalten. Die Pechmasse ist stark klebrig, von grünlich brauner Farbe, ohne Geruch, sie besteht hauptsächlich aus Polyglyzerinen und Salzen.

Naphtholpech und **Anthrazenpech** sind die sehr spröden, ziemlich harten Pechrückstände von der Reinigung des Rohnaphthols und der Anthrazenherstellung aus Anthrazenöl durch Destillation.

Von weiteren, in der obigen Tabelle nicht angeführten eigentlichen Pechen von geringerer Bedeutung sollen nur noch die folgenden kurz angeführt sein:

Phenolpech, bei der Reinigung des Phenols durch Destillation entstehend; **Wassergasteerpech**, aus dem Wassergasteer zuweilen hergestellt; **Schieferteerölpech** (**Schieferteergoudron**), ein Nebenerzeugnis der schottischen, französischen oder Messeler Schieferteerindustrie; **Wachspech** (**Ozokeritpech**), ein früher bei der Verarbeitung des rohen Erdwachses auf Paraffin durch Destillation erzeugtes Nebenprodukt; **Palmölpech**, ein dem Cottonpech nahestehendes Fettpech; **Cumaronpech**, der Rückstand von der Destillation des sogenannten Cumaronharzes, welches aus Schwerbenzol entsteht; **Korkteerpech** wurde in früheren Zeiten aus dem bei der Leuchtgasherstellung aus Kork abfallend entstehendem Teer mitunter schon durch Destillation hergestellt. (Schluß folgt)

Referate.

C. Schwalbe und M. Robinoff: Ueber die Einwirkung von Wasser und Alkali auf Baumwollzellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 256.)

Verfasser fanden, daß beim Kochen von völlig reiner Zellulose, selbst bei 20 atm Druck die Bildung von Hydrozellulose nur gering ist. Ueber 150° C wird die Zersetzung der Zellulose merklich. Stark reduzierende Substanzen bilden sich jedoch, wenn man chemisch veränderte Zellulose, wie Filtrierpapier oder an sich gebleichte Baumwolle mit Wasser kocht.

Kalte Laugen greifen die Baumwollzellulose am stärksten in der Konzentration von 4% an. Bei höheren Temperaturen steigt die Löslichkeit, sinkt aber mit zunehmender Konzentration. Die Löslichkeit wird recht beträchtlich bei Temperaturen über 150°. Beim Bäuchen der Baumwolle sind nun Temperaturen über 150° C und die Laugenkonzentration von 4% zu vermeiden. Beim Bleichen sind zum Absäuern Säurekonzentrationen von 0,1% ausreichend. P.

H. Jentgen: Beiträge zur Kenntnis der Zellulose. Ueber Hydrozellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 11 u. 58.)

Verfasser vertritt die Ansicht von C. Schwalbe, daß mineralische Säuren hydrolysierend auf Zellulose wirken. Er nimmt an, daß molekulardisperse Säure die Hydratisierung verursacht. Die Säure wirkt katalytisch, indem sie die Vereinigung von Wasser und Zellulose zu Hydrozellulose bewirkt. Bei der Bildung von Zelluloseazetat entsteht primär eine Absorptionsverbindung, welche die Azetylierung einleitet. Die Hydrolysierung der Zellulose scheint als tertiärer Vorgang aufzutreten. P.

C. Schwalbe: Zur Kenntnis der Zellulose. Ueber Hydrozellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 12 u. 1218.)

Verfasser tritt den Schlußfolgerungen von Jentgen entgegen, welcher annimmt, daß bei der Herstellung von Hydrozellulose mit Eisessig, Alkohol, Aether und dergleichen, welche mit Salzsäure bezw. Schwefelsäure versetzt sind, die Säure bei der Hydrolyse molekulardispers sein müsse und daß undissoziierte Säure nicht hydrolysiere. P.

H. Ost: Die Viskosität der Zelluloselösungen. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 1892.)

Zur Prüfung verschiedenartiger Zellulosen will Verfasser die Viskosität der Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak benutzen. Zu diesem Zweck wird eine Normalkupferoxydammoniaklösung hergestellt: 89 g Kupfervitriol werden in 3 Liter heißem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der hellgrüne Niederschlag filtriert und ausgewaschen und mit eingekühltem Ammoniakwasser von 0,900 spez. Gew. zu 1 Liter Wasser gelöst. Man löst 2 g Zellulose in 100 ccm Kupferlösung in einer 100 ccm Stöpselflasche auf und verdünnt nach 24 Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser. Zur Viskositätsbestimmung hat Verfasser ein Viskosimeter ähnlich dem Kapillarviskosimeter von Ostwald konstruiert. Die Ausflußzeit einer 1%igen Kupferoxydammoniakzelluloselösung aus einer 26 ccm Pipette bei 20° dividiert durch die Ausflußzeit derselben Menge Wasser bei gleicher Temperatur gibt die Viskosität. Die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 35,1 und 3,5 und geben Aufschluß über die Vorbehandlung der Zellulosen. Baumwolle wird durch Merzerisieren nicht verändert. Eine wesentliche Veränderung erleidet sie erst durch längere Einwirkung von 20%iger Natronlauge. Beim Erhitzen mit dieser Lauge auf 90 bis 100° C zerfällt die Faser der Baumwolle völlig und die größere Hälfte geht in alkalilösliche Azid- bezw. Oxyzellulose über. Lösungen von Hydrozellulosen geben sehr geringe Viskositätszahlen. P.

C. Schwalbe: Die Azetylierung der Baumwollzellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 1256.)

Die Verseifungsprodukte der Zelluloseazetate zeigen ein sehr deutliches Reduktionsvermögen. Die Zelluloseazetate leiten sich daher von Hydrozellulosen ab. Die Hydrolyse ist ein primärer Vorgang; in dem Maße, wie sich Hydrozellulose bildet, fällt sie der Azetylierung anheim. P.

H. Ost: Geschichtliches über die Zelluloseazetate. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 3[illegible].)

Die Erfinder der technischen hochazetylierten Zelluloseazetate sind Croß und Bevan. Später wurden diese Zelluloseazetate auch von Lederer, Bayer u. Co. und anderen dargestellt. Sie wurden für Tetraazetat bezw. für Gemenge von Tetra- und Triazetat gehalten. Verfasser nimmt für sich in Anspruch, zuerst nachgewiesen zu haben, daß die chloroformlöslichen Zelluloseazetate nicht Tetra-, sondern Triazetate seien. P.

A. Eichengrün: „Geschichtliches über die Zelluloseazetate“ in anderer Beleuchtung.

Verfasser wendet sich gegen den vorstehenden Artikel von H. Ost und bemerkt, daß er zusammen mit seinen Mitarbeitern Dr. Becker und Dr. Guntrum neue Zelluloseazetate gefunden hat, welche in verdünnter Essigsäure und [illegible], welche in Azeton und Essigäther löslich sind und andere Eigenschaften zeigen als alle bisher bekannten Zelluloseazetate. P.

P. Heermann: Ueber den Schwefelsäuregehalt von Nitro-Kunstseiden. (Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt 1910 S. 227.)

Eine Nitro-Kunstseide zeigte in dem fertigen Produkt merkwürdige milchige oder kalkartige Flecke, welche allmählich wuchsen, bis sie den ganzen Strang der Seide ergriffen hatten. Die schadhaften Stellen enthielten beträchtliche Mengen Schwefelsäure, welche die Ursache des Verderbens der Kunstseide waren. P.

W. Massot: Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1910. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 833.)

W. Vieweg: Neue Zellstofforschungen 1910. (Wochenblatt für Papierfabrikation 1911 S. 3541 u. 1729.) P.

J. Weller: Ueber das Verhalten der Zellulosenitrate zu Dimethylanilin. (Zeitschrift für ang. Chemie 1911 S. 42.)

Wird Nitrozellulose mit Dimethylanilin getränkt, so tritt nach 2 Tagen Blaufärbung ein, die bei längerer Einwirkung und Luftzutritt in Grün und in dunkelviolett übergeht. Bei 30 bis 50° C treten die Färbungen schneller auf. Zelluloid, aus Kollodiumwolle und Kampfer hergestellt, gibt dieselben Färbungen. Andere Stoffe wie Anilin, Toluidin, Phenylhydrazin, Diäthylanilin rufen auch bei der

Digitized by Google

Einwirkung auf Nitrozellulose Färbungen hervor, die aber viel schwächer sind. F.

R. Scholl: Ein Versuch zur Veranschaulichung der reduzierenden Eigenschaften der Zellulose. (Berl. Ber. 1910, S. 3312.)

Die reduzierende Wirkung von Zellulose bezw. gewisser Zellulose-Arten läßt sich in wenigen Minuten in folgender Weise zur Anschauung bringen. Man bereitet durch Aufkochen von Flavanthren in Wasser mit etwas verdünnter Natronlauge und festem Natriumhydrosulfit (B. A. S. F.) eine verdünnte Flavanthren-Küpe, die bei Verwendung von z. B. 0,03 g Farbstoff auf 100 g Wasser noch tief dunkelblau ist. In der heißen Küpe färbt man die auf ihre Reduktionskraft zu prüfende Zellulose durch Digerieren während einiger Sekunden, wäscht aus und entwickelt den gelben Farbstoff an der Luft in einigen Minuten oder augenblicklich durch Uebergießen mit Hypochloritlösung. Wird die ausgewaschene Zellulose nun mit etwa ½ % Natronlauge zum Sieden erhitzt, so geht die gelbe Farbe auf der Faser je nach Art der angewandten Zellulose und ihrem Gehalte besonders an Oxy- oder Hydrozellulose mehr oder weniger rasch wieder in das Dunkelblau der Küpe über. Oxyzellulose wird fast augenblicklich dunkelblau, gewöhnliches schwedisches Filtrierpapier in weniger als 1 Minute, Verbandwatte bedarf der doppelten bis mehrfachen Zeit. -s.

Dr. E. Bosshard: Analyse von Zellulosenitraten, Glyzerinnitraten und anderen Verbindungen der Salpetersäure, wobei diese durch konz. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. (Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Juni 1910.)

Um auch Salpetersäurebestimmungen in Zellulosenitraten und Nitriersäuren, welche organische Bestandteile enthalten, durchzuführen, hat Bosshard eine von Lunge (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885, 23) angegebene Methode modifiziert und in folgendermaßen ausgestaltet. Zum Zwecke der Titerstellung werden nach Bosshard 0,15 g reiner und bei 100° getrockneter Kalisalpeter in wenigen Tropfen Wasser gelöst. Hierzu werden in einem Gefäß (um Salpetersäureverluste zu vermeiden) 50 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und ein Tropfen einer wäßrigen Diphenylaminlösung zugefügt. In diese intensiv blau gefärbte Lösung wird eine 1/10 normale Zinnsulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung einfließen gelassen. Nach Bosshard ist der Farbenumschlag mit 1—2 Tropfen zu erreichen. In gleicher Weise wie bei der Titerstellung wird bei der Analyse von anderen Nitraten anorganischer und organischer Natur und von Mischsäuren vorgegangen.

Wild hat die Lunge-Bosshardsche Methode überprüft und führt folgendes aus: Eine Titerstellung der Zinnsulfatlösung mit reinem Salpeter nach Bosshard ist deshalb erforderlich, weil bei der Reaktion nicht ausschließlich Stickoxydul, sondern auch höhere Stickoxyde, wahrscheinlich NO entstehen, wodurch im Vergleich mit der Einstellung der Zinnsulfatlösung mit Jod bei Gegenwart von Seignettesalz und Natriumbikarbonat nur ein Wirkungswert von ca. 90 % resultiert.

Nach Wild und in Uebereinstimmung mit Bosshard ändert sich mit der Zeit der Titer der Zinnsulfatlösung, welche man zweckmäßig durch Lösung des Kaliumstannosulfats $Sn(SO_4)_2K_2$ unter Zusatz von Salzsäure darstellt. Besonders sind Temperaturerhöhungen und Luftzutritt zu vermeiden. Jedenfalls ist vor jeder Versuchsreihe eine Titerstellung vorzunehmen. Es treten (bedingt durch Oxydation der gebildeten Stickoxyde) Nachbläuungen auf. Für den Endpunkt ist das erste Verschwinden der Blaufärbung maßgebend. Die Methode ist sehr rasch auszuführen und besonders da am Platze, wo große Genauigkeit nicht gefordert wird. E. Berl.

A. Jaeckel: Die Verarbeitung des Zelluloids.*) (Die Zelluloid-Industrie.)

V. **Kitten.** Sobald die Sachen sauber gereinigt und trocken sind, können sie gekittet oder zusammengeklebt werden. Das Kitten kann auf zweierlei Weise geschehen, 1. mittelst reinem Azeton, 2. mittelst Lösung.

Einfachere Massenartikel, besonders aus schwächerem Material, wie Bälle, Deckel, Dosen u. a. kittet man am geeignetsten mit Azeton, Gegenstände wie Akkumulatoren-, Handschuh-, Schmuckkästen, Tabletten, Schalen, überhaupt solche aus stärkerem Material, und wo es besonders auf Haltbarkeit ankommt, mit Lösung.

Das Kitten mit Azeton geschieht in der Weise, daß man die Kittflächen der einzelnen Teile mittels Pinsel bestreicht und dann diese fest aufeinander drückt, oder man läßt die Kittflächen kurze Zeit in Azeton erweichen. Dann nimmt man die Teile heraus und drückt ihre Kittflächen fest aufeinander. Durch Umwickeln mit Bindfaden oder Zusammenpressen mittelst Klammern, oder auch durch Pressen hält man die Teile zusammen, bis die Kittstelle getrocknet und hart geworden ist und fest zusammenhält. Da Azeton bekanntlich rasch verdunstet, so nimmt man natürlich immer nur soviel in die Schalen, wie man gerade braucht, d. h. daß der Boden eben bedeckt ist und erneuert dann nach Bedarf.

Beim Kitten mittelst Lösung (d. h. aufgelöstes Zelluloid) wird in derselben Weise verfahren wie beim Kitten mit Azeton.

Das Kitten mittelst Lösung ist insofern vorteilhafter als das mit Azeton, weil die Lösung gleich alle Stellen luftdicht verschließt, da ja nach Verdunsten des Azetons die Lösung wieder selbst festes Material wird. Allerdings dauert das Trocknen zu gekitteter Gegenstände etwas länger und meist quillt auch an den Kittstellen die Lösung etwas hervor.

Zum Aufkitten des Zelluloids auf Holz wird die Platte sowie das Holz auf der Kittseite am besten rauh gehalten und mit einigen Stiften versehen; sodann wird die Platte gleichmäßig mit Lösung beschwert oder noch besser zusammengepreßt. -e.

VI. **Schleifen.** Hierfür benutzt man am besten Leinenscheiben, die in folgender Weise hergestellt werden: man schneidet aus dem Leinenballen quadratische Stücke, von denen man 2—3 Teile gleichmäßig aufeinander legt; diese Lagen legt man dann so übereinander, daß erst ein Achteck entsteht, dann ein Zwölfeck und schließlich ein Sechzehneck; erst dann legt man wieder wie am Anfang. Die Zahl der aufeinander zu legenden Schichten richtet sich danach, was für Sachen man schleifen will. Im allgemeinen genügt es, wenn man eine aus wenigen Lagen bestehende und eine breitere aus ungefähr der 3-fachen Anzahl der Lagen bestehende Scheibe anfertigt; mit einer einzigen Scheibe kann man aber nicht durchkommen. Ist die Scheibe fertig zusammengelegt, so wird in der Mitte mittels eines Locheisens ein Loch gestanzt, die Scheibe auf die Spindel geschoben, das Ganze fest verschraubt und in den Bock eingespannt; nun läßt man die Transmission angehen und die Scheibe ablaufen, d. h. man beseitigt, indem man ein scharfes Messer oder Eisen gegen dieselbe drückt, die hervorstehenden Spitzen, damit die Scheibe vollkommen rund wird. — Die Scheiben kann man sehr weit abnutzen, auch die Reste, die zum Schleifen nicht mehr lang genug sind, kann man sehr gut verwenden, um eine neue Scheibe evtl. breiter zu gestalten, indem man zwischen die einzelnen neuen Lagen immer einige alte einschiebt.

Außer den leinenen Scheiben werden auch solche aus Barchent und Indiafasern benutzt.

Die Zelluloidgegenstände werden geschliffen, um ihnen eine glattere Fläche zu geben, was besonders bei besseren Artikeln nötig ist; man schleift mit ganz fein pulverisiertem Bimsstein, den man in einen flachen, viereckigen Blech- oder Holzkasten gibt und mit Wasser anfeuchtet; ist der Bimsstein zu trocken, so werden die Gegenstände leicht verschliffen und verbrannt. Der Arbeiter wirft beim Schleifen immer etwas Bimsstein gegen die Scheibe, so daß die Fasern derselben immer mit demselben gemischt sind. Die Gegenstände selbst werden beim Schleifen vom Arbeiter gegen die rotierende Scheibe gedrückt; man kann hierbei auch Hilfsmittel benützen, indem man mehrere Gegenstände auf ein Brett legt oder z. B. für runde Artikel ein entsprechend ausgehöhltes Holz benutzt.

Zu erwähnen ist noch das sog. Trommeln, d. h. Trommelschleifen, das in trommelförmigen Fässern vorgenommen wird; die Trommel, in welche man durch eine luftverschließbare Klappe den feuchten Bimsstein einschüttet und die Gegenstände hineinlegt, wird in langsamer gleichmäßiger Weise um sich selbst bewegt; die Drehung muß in schräger Lage erfolgen, so daß die Sachen immerfort durcheinander fallen; die Achse der Trommel geht also nicht durch den Mittelpunkt der beiden Böden, sondern schneidet die Trommel in schräger Linie. Das „Trommeln" eignet sich besonders für runde Sachen, auch kleinere flache. -e.

VII. **Verzierungen, Gravieren und Schnitzen, Malen und Bedrucken.** Haarschmuck wird durch Einsetzen von Edelstein-Imitation ausgeschmückt; Bilderrahmen etc. werden ausgemalt; da es sich aber meist um Massenartikel handelt, spielt die künstlerische Ausstattung keine große Rolle. — Intarsien und andere nicht vorher polierte Metallauflagen werden vor dem Schleifen und Polieren in der Weise eingepreßt, daß die zu belegenden Stellen mit Azeton bestrichen, die Intarsie aufgelegt und dann unter heißer Presse eingedrückt wird. Schon polierte Auflagen werden durch Aufnageln (Holzhammer) befestigt. Einlagen aus Perlmutter etc. werden [illegible] eingelassen und fest eingekittet. — Sehr schöne Muster lassen sich auch mit Verzierungen und Auflagen aus Zelluloid herstellen. — Augen für Puppen und Tiere kann man ebenfalls aus Zelluloid in der Preßform herstellen. — Gravieren, Schnitzen und Ziselieren finden nur wenig Anwendung; teilweise lassen sich diese Operationen durch Einprägen resp. Einpressen mittelst Stempel ersetzen. -e.

Zimmer: Bemalen von Zelluloid mit Farben zur Erzielung der Imitation von Büffelhorn, Schildpatt und Gesteinsarten, sowie zur Erzeugung von Marmorierungseffekten. (Die Zelluloid-Industrie.)

Das Aufbringen lasierender Lacke geschieht in folgender Weise: Mittels verschiedenfarbiger Spiritus- oder Zapon-Decklacke werden auf der einen Seite von transparentem Zelluloid Aufspritzer oder Tupfen aufgebracht, zwischen denen eventuell noch solche transparenter lasierender Farben eingehalten werden. Vor dem völligen Trocknen werden die einzelnen Farbenpartien mittels breitem, weichem Pinsel oder auch durch Aufblasen von Preßluft aus weitlöchriger Spitze „vertrieben", wodurch Marmorierungseffekte erzielt werden. Durch völliges Ueberstreichen oder Ueberspritzen mit Decklack werden die verschiedenen bunten Tupfen untereinander verbunden, wodurch die glänzende Vorderseite des transparenten Zelluloides wie Marmor, Topas, Onyx etc. bezw. wie polierter Büffelhorn wirkt. Es handelt sich also um „Untermalung". Bei Verwendung dunkelrotbrauner und gelber transparenter Lacke erhält man Schildpatt-Imitation. — Unter „Uebermalung" versteht man die Behandlung des sogenannten Flitter-Zelluloids mit goldfarbigen, transparenten Spirituslacken; hierdurch werden die eingesprengten silbrigen Flitterteilchen in Goldflitter verwandelt. — Man kann beide Ausführungs-

---

*) Drechslerei und Fräserei. — Verziehen und Werfen. S. 271. — Zuschneiden und Ausstanzen. — Ausgraten und Kitten. S. 315.

Google

arten kombinieren und Flitterzelluloid auf der Glanzseite golden, auf der anderen Seite mit bunten [illegible] färben. —s.

Wachstuch und Kunstleder. (Gummiwelt.)

In diesem Aufsatze wird zunächst die Hypothese aufgestellt, daß der Name Wachstuch von einem in früheren Zeiten üblichen Wachsen der Bett-Inlettstoffe abzuleiten ist. In der Fabrikation des Wachstuchs wird ja bekanntermaßen kein Wachs verwendet, sondern nur Firnis und Lack, so daß der Ueberzug des Gewebes im wesentlichen aus Linoxyn besteht. Als Beleg für obige Annahme wird angeführt, daß auch heute noch in ländlichen Apotheken „Bettwachs" gehandelt wird. Es ist dies Wachs in Form abgestumpfter Kegel und hat dies Wachsen den Zweck, nicht genügend dicht gewebtes Leinen (besonders von Handstühlen) vollständig abzudichten und ihnen den gewünschten Glanz zu geben. Mit Aufkommen der mechanischen Weberei und vervollkommneten Appretur ist dies Verfahren verschwunden. Eine eigentliche Herstellung von Wachstuch unter Verwendung von Wachs soll nie stattgefunden haben, obwohl der Name Wachstuch für mit Firnis getränkte Stoffe bereits im 14. Jahrhundert gebraucht wurde. Die Besprechung der Fabrikation gibt auf in großen Zügen an, daß die Hauptbedingungen zur Erzielung guter Qualität vollständig gleichmäßige Gewebe mit gleichen Fäden in Kette und Schuß sowie ein äußerst dehnbarer und elastischer Lack sind, wozu bemerkt sei, daß die Mehrzahl der heute im Handel befindlichen Ledertuche nicht gleiche Fäden in Kette und Schuß besitzen und die gewöhnlichen Ledertuche hauptsächlich mit Köper, an den allerdings in Bezug auf Elastizität etc. hohe Ansprüche gestellt werden, gestrichen werden. Weiters wird erwähnt, daß für Tischtücher Stoffe mit wolliger Rückseite (sogenannte Barchende) zur Verwendung kommen. Die rechte Seite muß, um eine entsprechende Bindung zwischen Gewebe und Schicht zu erzielen, immer glatt sein. Erwähnt wird noch die Fabrikation von Fensterrollen etc. unter Verwendung von Jutegeweben und Oelfirnis, sowie von Verbandstoffen unter Verwendung von Oelfirnis und Baumwollgeweben. Ti.

H. M. [illegible]: Ein neues Kautschukersatzmittel „Protal". (India Rubber Journ. 1910, S. 606.)

Dr. F. G. Weichmann teilt mit, daß das Protal aus Pflanzenalbumin der südamerikanischen Palme Phytelephas macrocarpa durch Zumischen von [illegible] und einem geeigneten Lösungsmittel gewonnen wird. Da die physikalischen Eigenschaften der Substanz verschieden sind von jenen ihrer Bestandteilen, so muß eine chemische Verbindung vorliegen. Gleich nach der Darstellung ist Protal plastisch, später wird es hart, beim Erwärmen wird es knet- und formbar. Das geruchlose Produkt ist unverbrennbar und läßt sich wie Hartgummi bearbeiten. Protal ist mit anderen Stoffen mischbar, z. B. mit Asbest, Schellack und Harzen. Die Anwendbarkeit des Protals ist dort beschränkt, wo es mit Wasser in Berührung kommt, da es in einzelnen Mischungen wasserlöslich ist. Diese Löslichkeit verschwindet, wenn man das Protal mit Bakelit denaturiert.

B. Ditmar.

Bücher-Besprechungen.

Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Von Dr.-Ing. **Konrad Hartmann**, Geh. Reg.-Rat, Senatsvorsitzender im Reichsversicherungsamt, Professor an der Techn. Hochschule zu Berlin. — Mit 234 Figuren im Text. — Verlag von Otto Spamer in Leipzig. 1911. Preis geh. Mk. 14,50, geb. Mk. 17.—

Die eigenartigen Gefahren der giftigen, feuergefährlichen und explosiblen Stoffe geben zwar zu zahlreichen Unfällen Veranlassung, immerhin werden in der chemischen Industrie durch die Gefahren der mechanischen Einrichtungen der Lastbewegung und des Verkehrs noch eine größere Zahl von Unfällen herbeigeführt. Jedenfalls ist es außerordentlich begrüßenswert und dankbar anzuerkennen, daß Autor auf Grund langjähriger Erfahrung und größter Sachkenntnis das ganze Gebiet der Sicherheitsmaßnahmen an Hand der gesetzlichen Vorschriften, sowie der Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie in vorliegendem Werke systematisch in einer Darstellung gebracht hat. Das Buch gliedert sich in folgende Abschnitte: I. Örtliche Bestimmungen. II. Betriebsbeleuchtung. III. Betriebsanlagen und Einrichtungen. IV. Besondere Gefahren. V. Persönliche Ausrüstung der Arbeiter. Den größten Umfang nimmt der dritte Abschnitt ein, in welchem die bauliche Anlage, Feuersicherheit und Feuerbekämpfung, Lüftung und Absaugung, Kraftmaschinen, Triebwerkteile, elektrische Betriebseinrichtungen, Hebe- und Fördereinrichtungen, Transport und Lagerung, Arbeitsmaschinen, Dampfkessel etc. berücksichtigt werden. Bei den Arbeitsmaschinen seien erwähnt Momentausrückungen bei den Gummi- und Zelluloid-Walzwerken, Schutzhauben bei Gummiwalzen, Schutzvorrichtungen für Pressen und Stanzen etc. — Auch der vierte Abschnitt nimmt einen großen Raum ein, es werden besprochen Säuren und andere ätzende Flüssigkeiten, giftige Stoffe (z. B. Schwefelkohlenstoff beim Vulkanisieren), feuer- und explosionsgefährliche Stoffe (Zelluloid, Spreng-, Schieß- und Zündstoffe), verdichtete und verflüssigte Gase. Das vornehm ausgestattete Werk sei bestens empfohlen. —s.

Jahresbericht 1910 (1. IV. 1910 bis 31. III. 1911) des **Königl. Materialprüfungsamtes** der Technischen Hochschule zu Berlin in Groß-Lichterfelde West.

Das Königliche Materialprüfungsamt hat die Aufgabe a) die Verfahren, Maschinen, Instrumente und Apparate für das Materialprüfungswesen der Technik im öffentlichen Interesse auszubilden und zu vervollkommnen; b) die Prüfung von Materialien und Konstruktionsteilen 1. im öffentlichen oder wissenschaftlichen Interesse, soweit die Mittel durch den Etat oder durch Auftraggeber zur Verfügung gestellt werden, oder 2. gegen Bezahlung nach der Gebührenordnung für Antragsteller (Behörden und Private) auszuführen und über den Befund amtliche Zeugnisse und Gutachten auszustellen; c) auf Verlangen beider Parteien als Schiedsrichter in Streitfragen über die Festigkeit und Beschaffenheit von Materialien und Konstruktionsteilen der Technik zu entscheiden.

Zu den Obliegenheiten des Amtes gehört auch ferner, soweit seine Inanspruchnahme dies zuläßt, d) der Unterricht und die Abhaltung von Uebungen für die Studierenden der Technischen Hochschule, e) die Ausbildung von jungen Leuten aus der Praxis im Materialprüfungswesen, sowie f) die Unterstützung der Sonderforschung auf bestimmten Gebieten des Materialprüfungswesens durch Gewährung der Mitbenutzung von Einrichtungen an fremde Forscher.

Außer dem allgemeinen Direktorium und dem Verwaltungssekretariat bestehen zwei Direktionsbereiche [illegible] Betriebszweige, die sich in je drei Abteilungen gliedern.

Der mechanische Betriebszweig umfaßt: Abteilung 1 für Metallprüfung, in der vornehmlich Materialien und Konstruktionsteile für den Maschinenbau geprüft und Festigkeitsuntersuchungen aller Art, physikalische Prüfungen, Untersuchungen von Prüfungsmaschinen, Apparaten usw. ausgeführt werden.

Abteilung 2 für Baumaterialprüfung, in der Materialien und Konstruktionsteile für das Bauwesen (Steine, Bindemittel, Mörtel, Beton usw.) auf Beschaffenheit und Festigkeit geprüft, Belastungsproben, Sandproben, Abnutzungsversuche, Feuerversuche usw. vorgenommen und Einrichtungen und Geräte zur Baumaterialprüfung untersucht und verglichen werden.

Abteilung 3 für papier- und textiltechnische Prüfungen, in der Papier- und Textilmaterialien (Rohstoffe, Halbstoffe und Erzeugnisse) auf ihre Art und Eigenschaften untersucht werden und namentlich die Prüfung der Papiere für amtliche Zwecke durchgeführt wird.

Der chemische Betriebszweig umfaßt:

Abteilung 4 für Metallographie, in der besonders metallographische, mikroskopische, chemische und physikalische Untersuchungen des Eisens und anderer Metalle ausgeführt werden.

Abteilung 5 für allgemeine Chemie, in der die chemisch-analytische Untersuchung der Materialien für die Technik besorgt wird, insbesondere Heizwertbestimmungen, Wasser-Analysen, Erz- und Metalluntersuchungen, Baumaterial-, Anstrichfarben-, Kautschuk- und Tintenprüfungen usw. vorgenommen und Zollstreitfragen u. a. m. behandelt werden.

Abteilung 6 für Oelprüfung, in der die chemischen und physikalischen Untersuchungen von Oelen, Fetten, Wachsen, Kerzenmaterialien, Seifen, Petroleumprodukten, Teeren, Asphalten usw. ausgeführt und Zollstreitfragen u. a. m. behandelt werden.

In der Abteilung 1 (für Metallprüfung) wurden im Geschäftsjahre 1910 insgesamt 560 Anträge erledigt; diese Anträge umschließen etwa 16000 Versuche. In der Abteilung 2 (für Baumaterialprüfung) wurden im Berichtsjahr 1068 Anträge mit etwa 44795 Versuchen erledigt. In der Abteilung 3 (für papier- und textiltechnische Prüfungen) kamen 1529 Prüfungsanträge zur Erledigung, in der Abteilung 4 (für Metallographie) [illegible] Anträge, in der Abteilung 5 (für allgemeine Chemie) [illegible] Anträge mit 1071 Untersuchungen und in der Abteilung 6 (für Oelprüfung) 548 Anträge mit [illegible] Proben.

Aus vorstehenden Angaben sowie den weiteren Mitteilungen im Jahresbericht geht die große Bedeutung des — unter Leitung von Geh. Ober-Reg.-Rat Professor Dr.-Ing. Martens stehenden — Materialprüfungsamtes für Industrie und Gewerbe hervor, dessen Mitarbeiter überdies auch wissenschaftlich hervorragend tätig sind. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent 246082 vom 22. V. 1909. Theodor Eck in Lodz, Rußland. Verfahren zur Herstellung einer beständigen kupferoxydammoniakalischen Zelluloselösung. Mit Kupferoxydammoniak gewonnene Zelluloselösung muß, um eine Oxydation der Zellulose zu verhindern, kühl gehalten werden, was außer der Anwendung kostspieliger Kühlvorrichtungen den Nachteil hat, daß sich Kristalle aus der Lösung abscheiden, die die feinen Düsenöffnungen verstopfen. Diese Uebelstände lassen sich beseitigen, wenn zur Lösung der Zellulose ein Gemisch von Kupferoxydammoniak und Kupferoxydulammoniak verwendet wird. Die Gegenwart des Kupferoxydulammoniaks in genügender Menge verhindert die Oxydation der Zellulose und eine solche Zelluloselösung ist monatelang bei ge-

Digitized by Google

wöhnlicher Temperatur dar [illegible] und behält die für einen festen Faden notwendige Zähigkeit [illegible] bei. Die Zelluloselösung mit Kupferoxydulgehalt [illegible] im Vergleich mit einer Lösung ohne diesen Gehalt bei Herstellung gleicher Mengenverhältnisse stets zäher und dickflüssiger [illegible] noch stärker verdünnt werden. Eine 3%ige Lösung mit Oxydulgehalt entspricht in Zähigkeit und Filtrierbarkeit einer 4%igen Lösung ohne Oxydulgehalt. Eine stärkere Verdünnung der Zelluloselösung bietet dadurch den Vorteil, daß beim Spinnen der Fäden weitere Düsenöffnungen zulässig sind, die sich weniger leicht verstopfen [illegible] Größe der Spinnöffnungen [illegible] feinere Fäden. — Eine Zelluloselösung, welche Kupferoxydulammoniakzellulose enthält, kann dargestellt werden, wenn Kupferoxydhydrat in geeigneter Weise zu Kupferoxydulhydrat reduziert und dieses in Ammoniak gelöst wird. Die praktische Ausführung geschieht in folgender Weise: 40 kg Kupfervitriol werden gelöst und zur Ausfällung des Kupferoxydhydrates die nötige Menge Natronhydrat hinzugefügt. Das Kupferoxydhydrat wird einmal gewaschen und der Ueberschuß an Waschwasser abfiltriert. Das Kupferoxydhydrat wird mit Wasser und Eis auf 266 kg eingestellt. Bei einer Temperatur von 0 bis 0° C gibt man zur Reduktion des Kupferoxydhydrats 1,800 kg Hydrosulfit [illegible] von Meister Lucius & Brüning, gelöst in 10 l Wasser, hinzu und rührt die Paste 10 Minuten lang. Die gelbgrün gewordene dünne Paste läßt man nun in einen luftdicht verschließbaren Kessel fließen, in welchem 18 kg entfettete und gebleichte Baumwolle eingetragen wurden. Man läßt den verschlossenen Kessel 10 Minuten rotieren zur Durchtränkung der Baumwolle mit dem Hydrat. Hierauf läßt man 230 kg auf 0 bis 10° C abgekühltes Ammoniak vom spez. Gewicht 0,910 in den Kessel fließen und bringt die Baumwolle durch Rotieren des luftdicht verschlossenen Kessels in Lösung, was in etwa 6 Stunden vollkommen geschehen ist. Die Zelluloselösung wird glasklar, dünn und zeigt nicht den geringsten Rückstand an ungelösten Teilchen, ein Beweis, daß das Kupferoxydulhydrat in Lösung gegangen ist und mit der Zellulose eine Verbindung eingegangen ist. Man kann auch so verfahren, daß ungewaschenes Kupferoxydhydrat gleich nach der Bildung reduziert und ohne gewaschen zu werden wie oben angegeben weiter verarbeitet wird. Das Resultat ist aber nach dieser Methode nicht so gut. Als Reduktionsmittel kann anstatt Hydrosulfit auch Bisulfit oder schwefligsaures Ammoniak verwendet werden, jedoch mit weniger gutem Erfolge. S.

Französisches Patent 427411. **Compagnie française des applications de la cellulose. Verfahren zur Herstellung von kupferammoniakalischen Zelluloselösungen.** Das Verfahren besteht in der besonderen Herstellung gallertförmigen Kupferoxydhydrats und in der Vereinigung dieses Hydrats mit geeignet vorbehandelter Zellulose in bestimmten Verhältnissen sowie in dem Auflösen der so gebildeten Kupferzellulose in Ammoniak unter besonderen Bedingungen. Das gleiche Resultat läßt sich nicht erreichen, wenn man Kupferoxydhydrat auf die Zellulose selbst fällt, indem man z. B. Kupfersalz mit Zellulose mischt und zu dem Gemisch Natronlauge setzt, oder wenn man Zellulose mit Aetznatron mischt und Kupfersalz zusetzt. Um die Zellulose in einen für die spätere Auflösung geeigneten Zustand zu bringen, muß das Kupfer[illegible] mit Zellulose vereinigt werden, das mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt ist. Man hat sonst eine nicht gleichmäßige Kupferoxydzellulose, die an manchen Stellen freie Zellulose und an anderen überschüssiges Kupferoxyd enthält. Unter ungünstigen Bedingungen dargestellte Kupferzellulose löst sich schlecht in Ammoniak; es bilden sich gallertartige, schwer zu verteilende Klumpen und der Gehalt der Lösung an Zellulose nimmt ab. Auf 1 Teil Zellulose nimmt man soviel lösliches Kupfersalz, daß das Verhältnis von Zellulose zu Kupfer, welches in Form von Kupferoxydhydrat gefällt ist, gleich 2 ist. Nimmt man z. B. kristallisiertes Kupfersulfat mit etwa 25% metallischem Kupfer, so nimmt man auf 1 Teil Zellulose 2 Teile Sulfat. Aetznatron nimmt man die für die Bildung des Hydrats theoretisch erforderliche Menge. Die Menge Ammoniakflüssigkeit zum Lösen der Kupferzellulose entspricht dem Verhältnis Zellulose : trockenem Ammoniak = 1 : [illegible]. Es werden z. B. 30 kg abgekochte und schwach gebleichte Baumwollabfälle im Holländer vermahlen, bis zwischen den Fingern feste Teile nicht mehr zu bemerken sind; dann wird mit Wasser auf etwa 1000 l verdünnt. Ferner werden 60 kg kristallisiertes Kupfersulfat in 300 bis 400 l Wasser gelöst und die Lösung zu 40 l Natronlauge unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur gegeben, die man mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt hat. Bei vorsichtigem Arbeiten findet keine Temperaturerhöhung statt und es braucht nicht gekühlt zu werden. Man kann der Natronlauge eine kleine Menge eines Körpers zusetzen, der die Wasserabspaltung aus dem Kupferoxydhydrat verhindert, z. B. Zucker. Die Kupferoxydhydratmilch wird mit der gemahlenen Zellulose in einem geeigneten Apparat, z. B. dem Holländer selbst, gemischt; die Mischung kann auch durch Druckluft beschleunigt werden. Das Kupferhydroxyd wird von der Zellulose sofort absorbiert und die Kupferzellulose wird abfiltriert oder abgeschleudert. Sie hat eine schöne blaue Farbe und hält sich ohne Veränderung, sodaß sie in beliebig großen Mengen auf Lager genommen werden kann. Das abgepreßte oder abgeschleuderte Produkt wird dann zermahlen, bis die einzelnen Teile ungefähr die Größe eines Getreidekorns haben und mit der notwendigen Menge Ammoniak übergossen, etwa 100 l Ammoniak von 28° B. Dann wird 15 bis 20 Minuten gerührt und bis zur völligen Lösung stehen gelassen, was ungefähr 24 Stunden erfordert. Ab und zu setzt man den Rührer wieder in Gang und gibt eine geringe Menge Natronlauge von 38° B. zu, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa 0,5 l der 38gradigen Lauge auf das Kilogramm gelöster Baumwolle. Dieser Natronlaugezusatz verflüssigt die Lösung und erleichtert die spätere Filtration. Man erhält Lösungen mit bis 10% Zellulose, die frei von Klumpen und homogen sind. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

D. R. Patent Nr. 239676 vom 20. 1. 1911. **Emil [illegible] in Magdeburg. Apparat zur Gewinnung von Leim aus Knochen.** Der Apparat besteht z. B. aus einer Batterie von drei Kesseln 1, 2 und 3 (vergl. Fig.), die in üblicher Weise ausgerüstet sind. Sie tragen auf ihrem oberen Boden Stutzen 4 zum Einladen der Knochen und Stutzen 5 zum Anschluß der Dampfleitung 6. Außerdem ist die Ueberziehleitung 7 an der oberen Kesselmündung innen entlang darunter geführt und reicht bis in den unteren Abschlußstutzen 8. An dem oberen Ende befindet sich ein Kreuzstück 10, aus dem aus die Leitung 11 zum Leimbecken geht. Die Leitung 12 ist die Leitung zum Ueberdrücken der Leimbrühe von einem Apparat in den anderen. Durch die Leitung 13 wird schließlich Frischdampf zugeführt. Von der ringförmig angeordneten Ueberdruckleitung 13 aus gehen Abzweigungen 14 zu den Stutzen 5. Die Ringleitung 12 kann gleichzeitig noch zur Zuführung von warmem und kaltem Wasser benutzt werden, welches an irgendeiner Stelle durch Anschlüsse 15 [illegible] werden können. Durch eine derartige Anordnung der Leitungen werden die Absperrorgane für jeden Kessel an einer Stelle vereinigt und können in einfacher Weise gehandhabt werden. Nachdem die Knochen in den Kessel gefüllt sind, gibt man zuerst kaltes Wasser durch die Ringleitung zu, wobei man dann nur die Absperrorgane 16 zu öffnen hat, hierauf wird das kalte Wasser abgelassen und durch Oeffnung eines Ventils Dampf zugelassen; durch diesen Dampf wird ein Aufschließen der Knochen herbeigeführt. Nach Beendigung dieser Arbeit läßt man warmes Wasser einlaufen, indem man wiederum das Ventil 16 öffnet, wodurch die Knochen ausgezogen werden und die Brühe entsteht. K.

11
16
15
10
14
12
13
6
4
5
5
3
2
1
7
7
7
8
8
8

Französisches Patent Nr. 427418. **Société Française des Tissus Blindés. Masse für Ballonhüllen, die ein Entweichen von Gas durch die Hüllen verhindert.** Dieselbe besteht aus einer Lösung von Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid, der eventuell Kautschuk zugemischt ist. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 14411 (zu Patent Nr. 427418). **Société Française des Tissus Blindés. Masse für Ballonhüllen, die ein Entweichen von Gas durch die Hüllen verhindert.** Dem Firnis aus Azetylzellulose und Azetylentetrachlorid werden [illegible], in Alkohol gelöste Farbstoffe zugesetzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 49797. **Hermann [illegible] in [illegible] (Deutschland). Asphaltplatte für industrielle und bautechnische Zwecke.** Das Produkt besteht aus einer zwischen Papplagen eingeklebten, verstärkenden und dichtenden Einlage aus mehr oder weniger starrem

Digitized by Google

widerstandsfähigem Material, insbesondere Drahtgeflecht mit eingeflochtenen ölhaltigen Jutestreifen. K.

Oesterreichisches Patent Nr 50026. Paul Zähr in Kassel. **Verfahren zur Herstellung einer abdichtenden Deckschicht der Behälter aus Holz, Metall, Zement und anderem Material für Flüssigkeiten und Gase.** Der aus Harz oder Pech bestehenden Deckschicht wird Ozokerit, Leinöl, Paraffin oder Zeresin einzeln oder zu mehreren zugesetzt und behufs Beschleunigung der Erstarrung angewendet, während als geeignete Füllstoffe Korkmehl, Asbestfasern, Schwerspat, Sägespäne oder Kokosnußfasern einzeln oder zu mehreren Verwendung finden. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent Nr 230 843 vom 7. 12. 1908. H. L. J. Cadenaine in Lyon. Verfahren zur Darstellung von gemischten Xanthogensäureestern der Zellulose und von Eiweißkörpern, deren Lösungen zur Verarbeitung auf Kunstfäden geeignet sind. Die Darstellung dieser Ester kann in der Weise erfolgen, daß man zunächst durch Behandeln reiner Eiweißkörper oder solche in gebundener Form enthaltender Stoffe, wie z. B. Kasein, mit Alkalien und Schwefelkohlenstoff ein Produkt herstellt, welches eine lösliche und gefärbte Schwefelkohlenstoff-, Eiweißkörper- und Natronverbindung darstellt. Das so entstandene Produkt bietet in vielen Beziehungen eine auffallende Analogie mit der sogenannten Zellulose oder Viskose und mischt sich mit dieser unter Bildung von xanthogensaurer Eiweißzellulose. Als Ausgangsstoffe zur Herstellung dieser Körper verwendet man zweckmäßig reine Eiweißkörper oder auch Fibrin, Kasein, Myosin, Keratin, Woll- und Seidenabfälle, tierische Därme bzw. Darmmembranen, tierische Haare, Häute, Leder, Pflanzeneiweiß und einige ähnliche Körper. Zur Darstellung von **Fibrinxanthogenat** werden etwa 100 Gewichtsteile Fibrin in etwa 15%ige Natronlauge kurze Zeit eingetaucht, hierauf getrocknet und ausgepreßt. Das Fibrin hält hierbei die vier- bis fünffache Menge der Alkalilauge zurück und geht in Alkalialbuminat über, welches nunmehr 30—40 Minuten lang mit 20—30 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff behandelt wird und dabei eine gelbliche Färbung annimmt. Der Ueberschuß des Schwefelkohlenstoffs wird am besten im luftverdünnten Raum entfernt und die sich selbst überlassene Masse geht im Verlauf weniger Stunden dadurch, daß sie sich in der festgehaltenen Flüssigkeit löst, in eine mehr oder minder zähe und in Wasser lösliche Flüssigkeit über. Läßt man diese Flüssigkeit längere Zeit stehen, so wird sie zäher und in Wasser weniger löslich und verwandelt sich schließlich in eine wenig elastische, hornartige Masse. Im flüssigen Zustande gerinnt das Xanthogenat bei Zusatz verschiedener Salze, welche wie Ammoniumsulfat, Ammoniumferrocyanid oder andere bekannte Verbindungen, Albumin in alkalischer Lösung fällen und zum Gerinnen bringen. Durch wässerige starke Säuren werden die Eiweißxanthogenester zersetzt und die Proteinstoffe wieder gebildet. Nach ihrem Verhalten können die Produkte als **Verbindungen der Proteide mit der Xanthogensäure** angesprochen werden, welche dadurch zustande gekommen sein dürften, daß ein Wasserstoffatom des Proteins durch das Radikal CS_2Na ersetzt wurde. Sie lassen sich mit der xanthogensauren Zellulose der Viskose in jedem Verhältnis mischen und bilden xanthogensaure Eiweißzellulose, einen Körper, der durch Ammoniumsalze gefällt und durch starke Säuren in Zellulose und Protein bzw. die Verbindung beider zerlegt wird. Zur Darstellung von **Fibrinzellulosexanthogenat** werden 60 kg Zellulose mit 600 kg einer Natronlauge mit einem Gehalt von 17% NaOH behandelt. Man knetet gut durch und läßt die Komponenten 24 Stunden aufeinander einwirken; hierauf preßt man, um einen Ueberschuß der Natronlauge zu entfernen, so weit ab, bis der Rückstand ein Gewicht von ungefähr 200 kg besitzt. Dieses Gemisch läßt man 96 Stunden stehen, behandelt es darauf mit 30 kg Schwefelkohlenstoff 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 12° und löst das Reaktionsprodukt in 200 kg 7%iger Natronlauge auf. In die so erhaltene Viskoselösung gießt man die wie oben dargestellte Fibrinlösung in kleinen Mengen unter Umrühren ein, bis die Gesamtfibrinmenge zugegeben ist. Man knetet das Gemisch durch und filtriert die so erhaltene Lösung. Ganz ähnlich arbeitet man, wenn man an Stelle dieses Fibrinxanthogenats **Kaseinxanthogenat** als Ausgangsstoff verwendet. Man kann auch so arbeiten, daß man ein Gemisch von Alkalialbuminat und Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Lösungen der gemischten Ester mischen sich mit organischen Lösungsmitteln nicht. Organische Säuren, z. B. Essigsäure, koagulieren sie schwach, ohne sie zu zersetzen. Dagegen sind die Lösungen in Lösungen kaustischer Alkalien, z. B. Natron- oder Kalilauge löslich. Die kaustischen Alkalien lösen die Produkte, ohne sie zu zersetzen, höchstens tritt die Bildung von Natriumsulfokarbonat ein, wenn ein Ueberschuß von nicht gebundenem Schwefelkohlenstoff in ihnen enthalten war. Die nach dem Verfahren gewonnenen Lösungen sind zähe und außerordentlich geeignet zur Verarbeitung auf künstliche Seide, künstliches Roßhaar, künstliche Häute, Gewebe sowie sonstige, aus Zellulose oder ihren Abkömmlingen herstellbaren Produkte. Die Endprodukte sind außerordentlich glänzend, sie besitzen eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, große Elastizität und hervorragende Festigkeit. Sie sind sehr billig herzustellen. S.

D. R. Patent 234 218 vom 16. 6. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Verwertung der Waschflüssigkeiten bei der Fabrikation von Zellulosegebilden nach dem Kupferverfahren. Das Verfahren entspricht dem des britischen Patentes 27 439/1909, siehe Kunststoffe 1. Jahrgang Nr 14 Seite 2[illegible]. S.

D. R. Patent 235 535 vom 18. 12. 1909. Société anonyme des anciens Établissements Georges Fournier in Lyon. Verfahren zur Behandlung von Kokosfasern mit Aetzalkalilösung zur Herstellung eines Ersatzes für natürliches Roßhaar. Bekannte Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar aus Kokosfasern und anderen Pflanzenfasern bezwecken das Entfetten der Fasern, indem diese in einer Alaunlösung oder in einer 0,5 prozentigen Natronlösung bei einer Temperatur von 100° C behandelt werden. Diese Behandlung soll die Fasern befähigen, Farben sowie Lösungen von Gummi, Lack oder Leim anzunehmen, mit welchen sie überzogen werden sollen, damit sie möglichst das Aussehen von natürlichem Roßhaar bekommen, welche Farben und Lösungen jedoch von den Fasern nur sehr schwer angenommen würden, wenn diese nicht vorher entfettet waren. Keines dieser bekannten Verfahren hat jedoch einen Einfluß auf die Struktur der Fasern erreicht und bezweckt. Die behandelten Fasern verlassen die genannten Bäder in unverändertem chemischen und physikalischen Zustande, und das Gewicht der Fasern bleibt nach dem Trocknen fast das gleiche wie vor der Behandlung. Man hat weiter vorgeschlagen, die Kokosfasern in konzentrierter Aetzalkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden lang zu erweichen. Es besteht aber ein großer Unterschied zwischen einer so behandelten Kokosfaser und einer Kokosfaser, welche gemäß der Erfindung zwar ebenfalls mit starker Aetzalkalilauge z. B. von 15 Prozent NaOH, aber unter einem Drucke von 1½ Atm. und bei einer Temperatur von 110° C. 1½ bis 2 Stunden lang behandelt worden ist. Der so gekochte und entfettete Faserstoff wird dann in ein Wasserbad gebracht und dort wiederholt gekämmt, um die Fasern von denjenigen äußeren Stoffen zu befreien, welche das Aetznatron auf der Faser während des Kochens erweicht hat. Es bleibt somit nur derjenige Teil des Faserstoffs übrig, welcher allein einen Roßhaarersatz von guter Beschaffenheit liefern könnte. Die das Wasserbad verlassende Kokosfaser ist im getrockneten Zustande ein Material, welches zwar 40 bis 50 Prozent des ursprünglichen Gewichtes verloren, aber die ursprüngliche Widerstandsfähigkeit und Elastizität beibehalten hat und sogar in verstärktem Maße besitzt und gleichzeitig das Aussehen des natürlichen Roßhaares angenommen hat. Die Weiterbehandlung der Faser zum Zwecke des Färbens geschieht in bekannter Weise. S.

D. R.-Patent 240 241 vom 30. V. 1908. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim. Verfahren zur Herstellung oxyzellulosearmer Zellulosegebilde aus kupfertetramminsulfathaltigen Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Die zur Herstellung von künstlichem Roßhaar und Kunstseide dienenden Kupferoxydammoniakzelluloselösungen muß man bei der Herstellung, Aufbewahrung und Weiterverarbeitung kühl halten, um unliebsame störende Zersetzungen der Lösungen und der darin enthaltenen Zellulose zu verhüten. Es wurde nun festgestellt, daß diejenigen Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, in denen sich Kupfertetramminsulfat in gesättigter oder nahezu gesättigter Lösung befindet, nicht nur eine Schädigung durch Erwärmung vertragen, sondern sogar nach der Erwärmung bei der Koagulation wertvollere Zelluloseprodukte als ohne Erwärmung liefern; denn die aus derartigen erwärmten Zelluloselösungen ausgeschiedenen Fäden u. dgl. weisen einen geringeren Gehalt an Oxyzellulose und in Verbindung damit höhere Festigkeit auf. Man muß jedoch bei der Erwärmung Sorge tragen, daß die Temperatur nicht so hoch, d. h. nicht über 40 bis 50° steigt, weil sonst wegen zu reichlichen Entweichens von Ammoniak eine vorzeitige Abscheidung von Zellulose eintreten könnte. Zu 100 l einer 20prozentigen Ammoniaklösung werden 2,7 kg Kupfertetramminsulfat, 2½ kg Kupfer in Form von Kupferhydrat und 5 kg Baumwolle gegeben und durch inniges Vermischen zur Lösung gebracht. Die so dargestellte Zelluloselösung wird im geschlossenen Gefäß unter Rühren 4 bis 8 Stunden auf 40 bis 45° erwärmt. Nach der üblichen Filtration ist sie spinnfertig und kann in bekannter Weise zu Fäden verarbeitet werden. S.

Französisches Patent 421 678. J. Bourbon und P. Cassine. Verfahren zur Herstellung künstlicher Baumwolle. Das Verfahren besteht darin, daß eine Zelluloselösung von geeigneter Viskosität in eine Zentrifuge gebracht wird, ähnlich der, wie sie zur Herstellung von Fadenzucker angewendet wird. Bei der Drehung der Zentrifuge wird die Zellulose in Form äußerst fein gekräuselter Baumwolle abgeschieden, die im Maße ihrer Entstehung aus dem Apparat entfernt wird. S.

Amerikanisches Patent Nr 1 000 598. John B. Hall in Philadelphia (Pennsylvanien). Verfahren zur Herstellung eines Fasern enthaltenden Materials. Fein zerteilte Fasern werden mit einer wässerigen, eine öl- oder harzartige und eine viskose Substanz enthaltenden Tonemulsion gemischt und das Gemisch dann getrocknet. Es entsteht eine knetbare, unverbrennliche Isoliermasse. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr 240[illegible]46 vom 23. 4. 1910. Henry Danner in Paris. Verfahren zur Zelluloidbildung, das als Bildschichtträger für kinematographische Zwecke geeignet zu

machen. Die Zelluloseblätter werden zunächst in bekannter Weise vorbehandelt, indem sie mehr oder weniger oberflächlich nitriert werden. Das Bestreben muß aber dahin gerichtet sein, eine zu weitgehende Nitrierung der Zellulose zu verhindern, um die leichte Entzündbarkeit herabzumindern. Vorteilhaft wird ein Nitrierbad von der Zusammensetzung 50 g Salpetersäure zu 38° Bé, 50 g Schwefelsäure zu 66° Bé. In dieses Bad, das zweckmäßig eine Temperatur von 25° C erhält, wird das Zelluloseband auf wenige Minuten eingetaucht und dann mit viel Wasser während einer bis zwei Stunden ausgewaschen und getrocknet. Dem Waschwasser kann man ein wenig alkalisch machen, um jeden Rest von Säure wegzuschaffen. Die auf diese Weise behandelten Zellulosebänder erhalten ein glasartiges Aussehen und sind so wohl geeignet für kinematographische Zwecke. Dabei ist auch ihre Widerstandsfähigkeit noch verhältnismäßig gering infolge des Mangels an Homogenität und Zusammenhang der Teilchen der Nitrozellulose. Um diese Fehler zu beseitigen, werden die Nitrozellulosebänder mit einem für die Nitrozellulose passenden, energisch wirkenden Lösungsmittel, z. B. mit Azeton, behandelt. Unter der Wirkung dieses Lösungsmittels quellen die Bänder auf, ohne sich jedoch aufzulösen infolge ihres geringen Gehalts an Stickstoff, doch ist diese Wirkung des Azetons genügend, um eine innige Verbindung der bis dahin locker gehaltenen Teile hervorzubringen. Infolge dieser innigen Verbindung erhalten die Bänder ihre Durchsichtigkeit wieder, während ihre Widerstandsfähigkeit bzw. Undurchdringlichkeit ungefähr um das Doppelte vergrößert ist. Die nach dem Verfahren behandelten Zellulosebänder besitzen alle für den Verwendungszweck erforderlichen Eigenschaften und ersetzen den allgemein gebräuchlichen Zelluloidfilm vollständig, und sind weit weniger leicht entzündlich wie dieser. Auch der Vorteil einer Verbilligung der Bildwerfträger ergibt sich aus dem Verfahren. K.

Britisches Patent Nr. 9318/1911. Dr. Amandus Bartels in Harburg a. d. E. Verfahren zur Herstellung von Kunsthorn aus Kasein. Kasein wird mit einem Härtungsmittel (Hexamethylentetramin) und eventuell Glyzerin gemischt und das Gemisch unter hohem Druck zu einer gleichförmigen Masse geknetet, die sodann in der Hitze und unter hohem Druck geformt wird. K.

Britisches Patent Nr. 27202/1910. John Thomas Hall in London, John Hall in [illegible], Alfred Hall in [illegible] und James Hall in [illegible]. Herstellung eines Zementes oder eines Bindemittels für Leder. Man mischt Lederspäne, Gips, gepulverten oder gemahlenen [illegible], Leim oder dergl., Guttapercha oder dergl. und setzt dem Gemisch Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit zu. K.

Französisches (Zusatz-) Patent Nr. [illegible] (Zusatz zu Patent Nr. [illegible]). Henry Pierre Charles [illegible]: Gegenstände aus vulkanisiertem Kautschuk. Man nimmt die Vulkanisierung des Kautschuks mittels Kohlenwasserstoffen oder dergl. vor und ergänzt sie durch die den Vulkanisation beschleunigenden Körper wie Zink-, Bleioxyd, Bleisulfid oder Bleisuperoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd oder Oxysulfure bildenden Substanzen wie Kupfersulfid usw. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. Jacob Kaufmann. Verfahren zur Herstellung metallischer [illegible] in Zelluloid, Hartgummi und ähnlichen Massen. Ein metallenes Blatt, auf welchem das Dekorationsmuster mit säurebeständiger Farbe aufgemalt oder -gedruckt ist, wird auf seiner Unterseite auf die zu dekorierende Substanz aufgeklebt, dann das Ganze in ein das Metall angreifendes Säurebad eingetaucht und nach Lösung des ungeschützten Metallteiles werden die zurückgebliebenen Teile in die weiche Masse eingepreßt. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. [illegible]. Verfahren zur Herstellung von [illegible]. Das gelatinierte Rohmaterial wird einige Zeit mit Dampf bei hohem Druck behandelt und dann durch Vakuum sehr schnell auf tiefe Temperatur gebracht. K.

Französisches Patent Nr. 434 035. Jean Louis Théodore [illegible]. Verfahren zur Herstellung [illegible] Zelluloidersatzes. Man kombiniert Kasein oder Gelatine mit Substanzen, die ihre Widerstandsfähigkeit erhöhen, ihre Hygroskopizität aber vermindern, wie [illegible] oder gelatinöse Kieselsäure. Eventuell setzt man der Masse noch Glyzerin zu. K.

Französisches Patent Nr. 430 163. [illegible] und [illegible]. Herstellung von künstlichem Kautschuk aus [illegible] Sojabohnenöl. Man mengt Sojabohnenöl mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,34 bis 1,40) und erhitzt die Emulsion dann auf 74—100° C, dann geht die Temperatur infolge der Reaktion nach etwa 11 Minuten auf 130°. Es entsteht eine schaumige Masse, die mit Wasser gewaschen und dann mit Ammoniaklösung am besten bei 5—150° behandelt wird. Dann kann die [illegible] durch verdünnte Säuren neutralisiert werden. Die Masse wird zwecks Entfernung des Wassers gepreßt und getrocknet. Das Sojaöl kann auch vorteilhaft mit Schwefelchlorid vorbehandelt werden und während des Prozesses können Metalle und indifferente Substanzen (Sand) zugegeben sein. K.

Französisches Patent Nr. [illegible]. [illegible]. Verfahren zum [illegible] von Kautschuk mit Metall. [illegible] die betreffenden Gegenstände [illegible] überzieht man die zu behandelnden Gegenstände elektrolytisch mit einer Schicht dünner Legierung, dann bringt man den Kautschuk auf und unterwirft ihn schließlich der Vulkanisation. K.

Österreichisches Patent Nr. 49 686. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen. Verbindungen vom Typus

$$>C=C-C=C<$$

bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind, (mit Ausnahme des Erythrens, Isoprens und des β-γ-Dimethylbutadiens) werden mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Substanzen durch Erwärmen polymerisiert. Man erhitzt z. B. 200 Teile α-α-Dimethylbutadien

$$(CH_3)_2C=CH-CH=CH_2$$

im Autoklaven 12 Stunden lang auf 200° C, dann leitet man Wasserdampf, zuletzt im Vakuum so lange durch, bis alle Nebenprodukte entfernt sind. Es resultiert eine kautschukähnliche Masse. K.

Österreichisches Patent Nr. [illegible]. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. β-γ-Dimethylbutadien der Formel

$$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$$

wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel wirkenden Substanzen so lange erwärmt, bis das erhaltene Polymerisationsprodukt nach Entfernung etwa noch unveränderten Ausgangsmaterials oder dimolekularen Produktes in Alkohol unlöslich, in Benzol aber noch löslich ist. K.

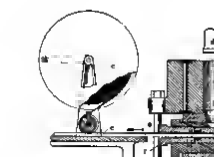
Österreichisches Patent Nr. 49 984. Dr. Adolf [illegible] in Witten-Ruhr und Anton [illegible] in [illegible] i. W. Verfahren zur Herstellung von Formmassen durch Bindung von Füllstoffen beliebiger Art mittels harzartiger Bindemittel. Zunächst wird ein Lösungsmittel für die Bindemittel angewendet, das geeignet ist, bei längerer stärkerer Erhitzung im Kontakt mit einem harzartigen Körper sich zu polymerisieren, d. h. eine Atomumlagerung eintreten zu lassen, die es in engste Verwandtschaft mit den harzartigen Körpern bringt. Solche Körper sind in erster Linie harzbildende Kohlenwasserstoffe, dann aber harzsaure Salze, die mit der vorhandenen Kieselsäure die betreffenden Silikate und polymerisiertes Harz geben. Haben die Lösungsmittel ihre Funktion als solche erfüllt, werden sie in der Formmasse einer langsam und höheren Temperatur ausgesetzt und so diese polymerisiert, so daß in dem fertigen Endprodukt praktisch wiederum nur zwei Körper, der Füllstoff und das Bindemittel, enthalten sind, ohne daß damit ein Verlust an Masse bzw. Gewicht verbunden ist. K.

Schweizerisches Patent Nr. [illegible]. [illegible] Jean Baptiste [illegible] in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Perlmutter-[illegible]. Die auf die Gegenstände oder Massen aufzubringende, in die ammoniakalischen Silber[illegible] enthaltene Silbersubstanz wird vor dem Auftragen auf bzw. Mischen mit der zu behandelnden Masse weitgehend entwässert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 999 100. [illegible] in London. Vorrichtung zum Reinigen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Bei der bekannten Maschine mit in einem mit Wasser gefüllten Troge umlaufenden Walzen sind in den seitlichen Wasserkammern, in die das Waschwasser abfließt, Rührwerke angeordnet, um das Absetzen von Fremdkörpern in diesen Kammern zu verhindern. H.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible]. [illegible] D. [illegible] in Wilmington (Delaware). Vorrichtung zum Anbringen von Zeichen auf Kautschukschläuche. Um das Messen des Kautschukschlauches beim Verkauf unnötig zu machen, werden in die Außenfläche Zeichen in regelmäßigen Abständen eingepreßt, welche die Länge des jeweiligen Stückes ohne weiteres angeben. Die Schlauchpresse, von der die Figur nur das Mundstück zeigt, drückt den üblichen Hohldorn 1 durch die der Schlauch 2 hindurchtritt. Fest darüber ist ein Band 3 von der Rolle 4 zum Mundstück geführt, das in regelmäßigen Abständen Markierungsstücke trägt, die in den Schlauch eingepreßt werden. Hierauf wird der Schlauch in bekannter Weise mit Blei nahtlos umpreßt, das aus dem Zylinder 5 durch den Kolben 6 in die Kammer [illegible] gedrückt wird, in die der Dorn 1 hineinragt. Die Matrize 8, welche die Kammer [illegible] vorn abschließt, besitzt Kanäle, durch die Kühlwasser auf den Bleimantel geleitet wird. Der mit Blei umpreßte

Digitized by Google



Schlauch wird in der üblichen Weise in Kesseln vulkanisiert, dann wird der Bleimantel aufgeschnitten und entfernt und das Band 3 abgezogen. Dieses besteht entweder aus einem Gewebestreifen, an dem kleine Prägeplatten befestigt sind, oder die Zeichen sind mit einem Stoff auf das Band gedruckt, der bei der Vulkanisationstemperatur sich mit dem Kautschuk verbindet und von dem Bande [illegible] löst. H.

Amerikanisches Patent Nr. 917047. [illegible] Derroe in London. Vorrichtung zum Reinigen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Die Vorrichtung besitzt die bekannten, mit wellenförmigen Kämmen versehenen, in einem mit Wasser gefüllten Troge umlaufenden Quetschwalzen. Um die Wirkung der Walzen zu erhöhen, sind zwischen den Kämmen verschiedenartig gestaltete und verschieden hohe Zapfen angeordnet. H.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible] [illegible] in London. Vorrichtung zum Formen von Kautschuk, Guttapercha und ähnlichen Stoffen. Auf einem Tisch 1 ist eine Platte 2 drehbar angeordnet, die eine Anzahl von Formhöhlungen 3 besitzt. Oberhalb der Platte befinden sich Formstempel 4, welche in einem Träger 5 geführt sind, durch Federn 6

angehoben und durch Kurvenscheiben 7 gesenkt werden können. Senkrecht zum Träger 5 ist ein zweiter Träger 7 vorgesehen, der ähnliche Stempel 8 zum Auswerfen der gepreßten Formkörper trägt. Unterhalb der Stempel 8 sind im Tisch 1 Bohrungen vorhanden, welche mit den Formhöhlungen 3 übereinstimmen. Die für einen Formkörper erforderliche Kautschukmenge wird in die Höhlungen 3 der absatzweise rotierenden Platte 2 eingebracht, sobald sie unter den Stempeln 4 angelangt ist, gepreßt und nach weiterer Drehung der Platte 2 durch die Stempel 8 ausgeworfen. H.

Amerikanisches Patent Nr. 998675. [illegible] Chandler in Ayer (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung von Kämmen. Aus einer Materialplatte werden sämtliche Zähne durch eine Anzahl von Sägen, Fräsern usw. gleichzeitig ausgeschnitten. Die Kammplatte wird indessen nur soweit gegen die Werkzeuge geführt, daß diese lediglich bis zur Mitte der Platte schneiden. Hierauf wird die Platte umgedreht und von der anderen Seite wieder bis zur Mitte geschnitten. Durch eine entsprechende Bewegung der Kammplatte während der Schneidens werden die Zähne gleichzeitig abgerundet. Durch diese Arbeitsweise wird das Ziehen der Kammzähne vermieden, das beim gleichzeitigen Ausschneiden aller Zähne häufig eintritt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 997029. [illegible] Edward Hiltz in Dayton (Ohio). Vulkanisierapparat. Der Apparat besteht aus einem Dampferzeuger 1 mit Manometer 2 und wird mittels Klemmschrauben mit der entsprechend gestalteten Fläche 4 gegen die zu vulkanisierenden Gegenstände gepreßt. In ein Gehäuse 4, das sich an den Dampferzeuger 1 anschließt, ragen Kammern 5 hinein, um eine gute Ausnutzung der durch das Gehäuse 4 strömenden Heizgase zu ermöglichen. Diese treten oben durch Öffnungen 6 heraus. Zur Erhitzung dient eine Lampe, welche unten an den Apparat angeschraubt werden kann. Sie besteht aus einem Behälter 7, der, mit einem porösen Stoff gefüllt, das Brennmaterial, z. B. Spiritus oder Gasolin, aufnimmt. Die Verbrennungsluft tritt durch ein zentrales Rohr 8 hindurch zum oberen Ende des Behälters 7, das durch ein Drahtsieb abgeschlossen ist. Um die Luftzufuhr regeln zu können, ist unten auf den Behälter 7 eine Kapsel 9 aufgeschraubt mit einer Anzahl seitlicher Bohrungen 10. Je nach dem, wie weit man die Kapsel hochschraubt, sind mehr oder weniger Öffnungen frei. Zum gleichen Zweck sind noch im unteren Teil des Apparates Aussparungen 11 vorgesehen, die je nach der Stellung des Behälters 7 mehr oder weniger verdeckt sind. Ein Schieber 12 mit einer Öffnung dient zur Abschwächung der Heizung. H.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible] Carleton Ellis in Larchmont (New York). Zelluloidersatzverbindung. Man mischt Ester der Zellulose mit Verbindungen des Chlorals mit einem hydroxylierten öligen Körper (Rizinusöl) und erhält Substanzen, die zur Herstellung plastischer Massen geeignet sind. K.

Amerikanisches Patent Nr. [illegible] Arthur Thomas Collier in St. Albans (England). Vulkanisierte Mischung aus Kautschuk oder ähnlichem Stoff. Der Kautschukmasse werden gewirkte Fasern beigemengt, die in kleine Stücke geschnitten wurden. Die Masse soll für Radreifen, Treib- oder Förderriemen, Sohlen und Absätze, Bälle, Schläuche usw. verwendet werden und sehr widerstandsfähig sein. H.

Papier und Pappen. (Patentklasse 55.)

D. R.-Patent Nr. 239204 vom 18. Febr. 1908. Dr. Franz Düring in Berlin. Verfahren, Papier oder Gewebe durch Behandlung mit Gelatine oder Leim oder Kasein, Glyzerin und Formaldehyd wasserdicht zu machen. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dessen Hilfe es gelingt, Papier, Gewebe und andere Faserstoffe oder daraus hergestellte Stoffe mittels Gelatine, Leim u. dgl. unter Einwirkung von Formaldehyd so zu verändern, daß sie eine leder-, haut- oder pergamentartige Beschaffenheit annehmen und nicht mehr die Sprödigkeit aufweisen, die die bisher in gleicher oder ähnlicher Weise mit Formaldehyd behandelten imprägnierten Papiere oder anderen Faserstoffe besitzen. Das Verfahren besteht darin, daß die zu imprägnierenden Stoffe zunächst in einem Bade, das sich aus annähernd gleichen Teilen Leim, Gelatine, Kasein oder ähnlichen koagulierbaren Substanzen einerseits und Glyzerin andererseits zusammensetzt, getränkt werden, worauf die imprägnierten Waren nach dem Auspressen und eventuell nach einigem Antrocknen durch ein Formaldehydbad oder ein ähnlich wirkendes koagulierendes Bad gezogen werden. Hierdurch werden die imprägnierten Waren wasserunlöslich und wasserundurchlässig, weisen aber trotzdem eine vorzügliche Geschmeidigkeit auf. Es hat sich in manchen Fällen als vorteilhaft herausgestellt, den Glyzerinzusatz über die Menge der koagulierbaren Substanz hinaus zu erhöhen. Als Beispiele für die Zusammensetzung der Bäder dienen folgende Zahlen:

24 Prozent Glyzerin, 64 Prozent Wasser, 12 Prozent Gelatine
15 „ „ 70 „ „ 15 „ „
18 „ „ 55 „ „ 2[illegible] „ „ usw.

Die genannten Prozentverhältnisse können jedoch innerhalb gewisser Grenzen schwanken, je nach Art und Eigenschaften der zu behandelnden Faserstoffe. So wurden z. B. auch mit folgenden Zahlen gute Resultate erhalten: 50 Prozent Glyzerin, 42 Prozent Wasser, 8 Prozent Gelatine.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren, Papier oder Gewebe durch Behandlung mit Gelatine oder Leim oder Kasein, Glyzerin und Formaldehyd wasserdicht zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier oder Gewebe zunächst mit einem Bade aus annähernd gleichen Teilen Leim, Gelatine oder Kasein und Glyzerin getränkt und darauf mit Formaldehyd behandelt wird. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Imprägnierungsbad eine aus etwa 8 bis 20 Prozent Gelatine und 14 bis 50 Prozent Glyzerin bestehende wässerige Lösung benutzt wird.

Wirtschaftliche Rundschau

Die **Eduard Kellerschen Wachstuch-, Ledertuch- und Kunstlederfabriken** in Tannenbergstal und Kuchenmühle wurden mit 3 Millionen Mark Grundkapital in eine Aktiengesellschaft umgewandelt. Den ersten Aufsichtsrat bilden die Herren Kommerzienrat M[illegible] und Friedrich Eduard Keller, die beiden Inhaber der seitherigen Firma, ferner Kommerzienrat We[illegible], Rechtsanwalt Elden und die Bankdirektoren Lange (Vogtländische Kredit-Anstalt) und W[illegible].

Die **Mitteldeutsche Gummiwarenfabrik vorm. Louis Peter A.-G.** in Frankfurt a. M. hat im Geschäftsjahr 1910/11 einen Verlust von 6[illegible]000 Mark erlitten. — Die Aktien der Gesellschaft standen früher auf 37[illegible] %, fielen dann auf 200 %, dann allmählich auf 140—150 % und erreichten am [illegible] Oktober den Stand von 113 %.

Oesterreichische Akt.-Ges. für Zelluloidfabrikation. Der Verwaltungsrat hat in der am [illegible] Oktober abgehaltenen Sitzung an Stelle des verstorbenen bisherigen Präsidenten Sr. Exz. Adolf Grafen Dubsky und des Herrn Dr. Johann Anspitzer, welcher infolge seiner Ernennung zum Direktor des österreichischen Lloyd auf sein Verwaltungsratsmandat verzichtete, die Herren Berthold Schlick, Direktor der [illegible], und Dr. F. J. Mc Garvey, Großindustrieller in Wien, in den Verwaltungsrat kooptiert. — Zum Präsidenten der Gesellschaft wurde der bisherige Vizepräsident Sektionschef i. P. Dr. Richard Hasenöhrl, zum Vizepräsidenten Herr Direktor Berthold Schlick gewählt. — Der Bau der Fabrik in Neufriedhof bei Blumau ist bereits beendigt und die maschinelle Einrichtung geht ihrer Vollendung entgegen, so daß noch vor Ende dieses Jahres der volle Betrieb des Unternehmens aufgenommen werden dürfte.

Die **Gudbrandsdalens Kaseinfabrik** in Tretten, die mit dänischem Kapital arbeitet und seit kurzem unter Leitung von Direktor M[illegible] ihren Betrieb aufgenommen hat, erbaut ein zweites Werk in Stavanger. Eine dritte Anlage ist ferner für Aalesund geplant. Das in Tretten hergestellte Kasein ist hauptsächlich für die Ausfuhr nach Amerika bestimmt.

Künstliche Seide in Frankreich. Der französische Export in künstlicher Seide während des Jahres 1910 stellte sich auf mehr als das Doppelte als je in den besten vorhergehenden Jahren, nämlich dem Gewichte nach 16[illegible]0 kg gegenüber 78 500 und 3.7[illegible]0 kg bzw. in 1909 und 1908, während die Aus- und Einfuhr von Geweben aus künstlicher Seide bedeutend fiel. — Die europäische Produktion in künstlicher Seide aus 21 Fabriken geliefert, beläuft sich auf annähernd 5 000 000 kg jährlich, von der ungefähr die Hälfte nach dem Chardonnet- oder Kollodium-Prozeß angefertigt wird, welcher zuerst erfunden wurde, während ein Drittel durch den Kupferoxydprozeß und der übrige Teil durch die Viskose- und andere Methoden erzeugt wird. Von dieser Gesamtmenge erzeugt Frankreich annähernd 1 700 000 kg. Im Sommer des Jahres 1910 wurde zwischen den vier hauptsächlichsten französischen Fabriken, welche künstliche Seide durch die Viskose- und Kupferprozesse herstellen, ein ziemlich wichtiger Vertrag geschlossen; es sind dies La Soie Artificielle d'Izieux (Loire), welche Gesellschaft sich des Kupferprozesses bedient, und La Société Française de la Soie artificielle in Arques, und deren Lizenzinhaber La Société Au[illegible] pour la Fabrication de la Soie de Vi[illegible] in Vals-des-Bains. Diese mächtige Kombination hat sich zur Aufgabe gestellt, die Preise unter ihre Kontrolle zu bringen, welche in der letzten Zeit auf ein Niveau gefallen waren, wo beinahe kein kaufmännischer Nutzen mehr blieb, während jede dieser Gesellschaften ihre vollständigste Unabhängigkeit behält. Die Gruppe der Gesellschaften, welche sich des Chardonnet-Prozesses in Besançon und in anderen Städten bedienen, sind nicht in die vorher genannte Kombination einbezogen worden, und tatsächlich arbeitet die erste Gruppe gegen die letztere. Bis jetzt hat man noch keinen Versuch gemacht, die Preise zu erhöhen, aber die Produktion wird stetig vermehrt, so daß die Politik der genannten Kombination nicht darauf gerichtet scheint, die Preise angesichts dieser bedeutenden Produktion zu erhöhen, sondern dieselben [illegible] gewinnbringenden Niveau zu halten zu können.

Die **British Glanzstoff Manufacturing Comp. Ltd.** in Flint (North Wales), eine Tochtergesellschaft der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld, hat mit Rücksicht auf die Einführungsschwierigkeiten und den Preissturz für Kunstseide im abgelaufenen Geschäftsjahre nicht mit Nutzen arbeiten können. Die Nachfrage nach Kunstseide ist aber (zweifellos angeregt durch die billigen Preise) in starkem Steigen. Die englische Gesellschaft hat (durch ihr Mutterhaus) neuerdings auch die Viskose-Verfahren erworben, wofür z. Zt. die maschinelle Anlage eingerichtet wird. Zur Deckung der hieraus entstehenden Kosten werden Obligationen ausgegeben. Der Verlust für das Jahr 1910/11 beträgt 31[illegible]8 £.

Russische Kautschukfabrik Prowodnik. Im Jahre 1906 hat die Gesellschaft ihr Kapital erhöht und es wurden damals von der Russisch-amerikanischen Gesellschaft Treugolnik [illegible]000 Aktien der Prowodnik teils gezeichnet, teils gekauft. Nun soll die Treugolnik diese Aktiven wieder veräußert und deshalb auf die zwei Aufsichtsrats-Stellen bei der Prowodnik verzichtet haben. Die geschäftliche Lage der letzteren Gesellschaft wird als günstig bezeichnet; man rechnet wieder mit einer Dividende von 12 % für das laufende Jahr.

Rumänien. Der von Victor P. Stalnecky und Rudolf Burddolt in Bukarest zu errichtenden Fabrik für Zelluloid-, Galalith- und Kautschukartikel wurde die zollfreie Einfuhr der zur ersten Einrichtung sowie für die nächsten 10 Jahre benötigten Maschinen etc. gewährt, ferner die zollfreie Einfuhr von jährlich 30 000 kg Zelluloid in Platten, Blättern und Stangen, sowie 10 000 kg Galalith in gleicher Form. — In Rumänien ist großer Bedarf in Zelluloid-Kämmen; es werden für über ½ Millionen Mark jährlich aus Frankreich, Oesterreich und Italien eingeführt; Deutschland ist daran bis jetzt nicht beteiligt.

American Artificial Silk Manufacturing Co. Die mit einer Million Dollars kapitalisierte Gesellschaft hat in Camden (N. J.) Land gekauft, um dort eine große Fabrik, deren Baukosten 450 000 Dollars betragen soll, zu errichten.

Gesetze und Verordnungen

Französische Zollerhöhungen bedingt durch Neuregelung der Tarabestimmungen. Durch eine auf Grund des Artikels 6 des Gesetzes vom 21. März 1910 unterm 27. August 1911 erlassene und im Journal officiel de la République Française am 1. September 1911 veröffentlichte Verordnung der französischen Regierung sind die in den Ziffern 117 bis 122 des Observations préliminaires zum französischen Zolltarif enthaltenen Bestimmungen über die Tara neu geregelt worden. Bei dieser Neuregelung handelt es sich aber nicht etwa nur um Aenderungen formeller Natur oder um redaktionelle Verbesserungen oder um die Beseitigung dieser oder jener Tarasätze, für die sich die gesetzlich zugestandene Tara als zu hoch erwiesen hatte, sondern es wurden wichtige und einschneidende Grundsätze der alten Tarabestimmungen umgestoßen und durch neue Vorschriften ersetzt. Letztere sind aber so abgefaßt, daß sie abgesehen von einer Erschwerung der Zollabfertigung selbst auch eine nicht unerhebliche Mehrbelastung an Zoll mit sich bringen. Auf die wichtigste Aenderung, die auch für uns von großem Interesse ist, wollen wir nachstehend näher eingehen. In Frankreich unterliegen alle Waren, die mit mehr als 10 Frank für einen Doppelzentner zollpflichtig sind, der Verzollung nach dem Reingewichte. Das Reingewicht ist entweder das wirkliche oder das gesetzliche. Das wirkliche oder das tatsächliche Reingewicht ist das Gewicht der Ware nach Abnahme aller äußeren und inneren Umschließungen, einschließlich der im Innern der Packstücke zum Zusammenlegen, Auseinanderhalten oder zur Anordnung der Ware dienenden Gegenstände. Das gesetzliche Reingewicht wird durch Abzug der gesetzlichen Tara vom Rohgewicht ermittelt, das heißt der Tara, die nach der Verpackungsart oder der Gattung der Waren im Gesetz oder den zugehörigen Ausführungsvorschriften für den Fall vorgesehen ist, daß der Zollpflichtige nicht die Zollberechnung nach dem wirklichen Reingewicht beantragt. Gingen z. B. in einer großen Holzkiste Pappkartons mit demselben Inhalt und von gleicher Gestalt ein, die dem Anscheine nach annähernd gleiches Gewicht hatten, so durfte das Zollamt — sofern es sich um Waren handelte, die mit mehr als 10 Frank für einen Doppelzentner zollpflichtig waren — behufs Ermittelung des wirklichen Reingewichtes sich darauf beschränken, eine bestimmte, von ihm zu diesem Zwecke bezeichnete Anzahl zu entleeren. Auch hinsichtlich der Packstücke von ungleichen Gewichten konnte die wirkliche Tara durch Probeermittelungen festgestellt werden, wenn eine Nachweisung über das Roh- und Reingewicht eines jeden einzelnen Packstückes vorgelegt wurde. Das Gewicht der im Innern der Packstücke zum Zusammenlegen, Auseinanderhalten und zur Anordnung der Ware dienenden Gegenstände soll heute in der Regel durch Probeermittelungen festgestellt werden. Es liegt auf der Hand, daß bei dieser probeweisen Ermittelung des Reingewichtes je nach der Beschaffenheit der Ware und der Verpackungsart Tarasätze bis zu 40 % keine Seltenheit bildeten, in vielen Fällen bildete die Verpackung sogar noch mehr an Gewicht. Diese probeweise Ermittelung des Reingewichtes ist nun nach den neuen Tarabestimmungen nicht mehr zulässig. Am 1. Januar 1912 treten hier die folgenden Bestimmungen in Kraft. Zwecks Erleichterung der Zollabfertigung können, falls hierzu keine Bedenken vorliegen, Umschließungen aus Pappe von gewöhnlicher handelsüblicher Art mit oder ohne Futter [illegible] zu demselben Zolle eingelassen werden wie der Inhalt selbst, falls sie nicht getrennt zu einem höheren Satze zollpflichtig sein würden. Ist der Zoll der Ware höher als der der Umschließung, so wird, falls der Beteiligte nicht das Gegenteil beantragt, das Gewicht der Umschließung abgezogen. Aber in Anbetracht der Verschiedenheit bezüglich der Form und des Gewichtes der Umschließungen darf die wirkliche Tara nur dann zugestanden werden, wenn sie durch eine vollständige Prüfung und nicht etwa auf Grund von Stichproben ermittelt worden ist. Lehnen die Zollpflichtigen das Wiegen der gesamten Umschließungen ab, so beträgt die gesetzliche Tara 1 Prozent bei Metallen und Metallwaren, 5 Prozent bei allen anderen Artikeln, einerlei, ob letztere auch in Papier oder [illegible] eingewickelt sind. In derselben Weise sollen innere und unmittelbare Umschließungen aus Papier oder Stanniol behandelt werden. Hier beträgt aber die gesetzliche Tara 0,1 beziehungsweise 0,5 Prozent. Bisher wurde die

Digitized by Google

Zollabfertigung in der Weise vorgenommen, daß z. B. bei der Zufuhr von 50 Pappkartons mit gleichem Inhalt und von augenscheinlich gleicher Größe und Beschaffenheit das Gewicht dieser 50 Pappkartons mit Inhalt festgestellt wurde. Dann wurden 2 Pappkartons — oft auch nur einer — vollständig entleert und einschließlich aller darin enthaltenen Karten, Rollen, Einlagen, Umhüllungen, Brettchen, Pappen usw. gewogen. Das Gewicht dieser 2 Kartons wurde sodann mit 25 multipliziert und dieses Gewicht dann von dem zuerst festgestellten Gesamtgewicht der 50 Pappkartons mit Inhalt abgezogen. Auf diese Weise erhielt man das Reingewicht der Ware. Dieser Weg der Ermittelung des Reingewichtes ist in Zukunft nicht mehr statthaft. Entweder müssen — wir wenden uns wieder unserem Beispiel zu — alle 50 Pappkartons vollständig ausgepackt werden und wird dann die Ware ohne Verpackung gewogen, oder der Zollpflichtige wird mit einer Tara von [illegible] Prozent abgefunden. Die französische Regierung ist natürlich keinen Augenblick darüber im Zweifel, daß von der „Vergünstigung", das Reingewicht der Ware durch Verwiegung feststellen zu lassen, nur bei den wenigsten Einfuhrartikeln Gebrauch gemacht werden kann, da ganz abgesehen von der Verzögerung der Zollabfertigung selbst ein vollständiges Auspacken entweder Gefahr für die Waren mit sich bringt oder aber von vornherein ganz unmöglich ist, weil die betreffenden Waren ohne die handelsübliche Aufmachung gar nicht absatzfähig ist. Der Zweck der in Rede stehenden neuen Vorschrift kann also nur der sein, den Export nach Frankreich noch mehr zu belasten, als dies schon durch den erst am 1. April d. Jrs. in Kraft getretenen neuen französischen Zolltarif der Fall gewesen ist. Ganz besonders hart wird auch noch der Umstand empfunden werden, daß das Inkrafttreten dieser einschneidenden Bestimmung ohne Gewährung einer längeren Uebergangsfrist erfolgen soll. Der Exporteur, der sich verpflichtet hat, an seine Abnehmer zollfrei zu liefern, erleidet unter Umständen nicht unerhebliche Verluste. J. H.

Technische Notizen.

Die Prüfung eines Kautschukproduktes durch das Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde-W. Auf Seite 352 (Nr. [illegible]) dieser Zeitschrift hatten wir ein Referat einer Schrift der Firma [illegible] & Runge gebracht; hierzu äußert sich das Königl. Materialprüfungsamt in seinem diesjährigen Jahresbericht wie folgt:

„Eine Firma hatte ein Kautschukregenerat zur Prüfung eingesandt mit dem Auftrag, es auf seinen Gehalt an Reinkautschuk, anorganischen und organischen Füllstoffen zu untersuchen, soweit dies an der Hand der in der Literatur beschriebenen Verfahren angängig ist. Das Prüfungszeugnis stellte fest, daß sich auf Grund der Analyse als Differenz gegen 100 ein Gehalt von 49 % an Stoffen ergab, die sich der Löslichkeit nach wie Kautschuk verhielten. Die Untersuchung dieser Stoffe im Ausschüttelung ergab jedoch in den kleinen Mengen mineralischer Basen das Vorhandensein von Stoffen, die sich mit Säuren [illegible] harzartiger Beschaffenheit verhielten, so daß die obengenannten 49 % löslicher Stoffe nur etwa zu 40 % als Kautschuk angesprochen wurden, was auch mit der unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid nach Axelrod übereinstimmte. Die Firma erhob gegen diesen Befund Einspruch und behauptete, 78 % Kautschuk zur Mischung verwendet zu haben. Sie ging hierbei von der Voraussetzung aus, daß die Kautschuksubstanz durch die Verfahren bei der Regeneration in keiner Weise chemisch verändert wird, und daß Kautschuk und Regenerat ohne weiteres identisch seien. Der Einspruch wurde gewissenhaft nachgeprüft; es ergab sich aber kein Anlaß, an der Richtigkeit des Ergebnisses zu zweifeln. Der Firma wurde dies mitgeteilt; ihr wurde ferner zugesagt, daß die Richtigkeit ihrer Voraussetzung bezüglich Identität von Kautschuk und Regenerat nachgeprüft werden könne, wenn sie die zur Herstellung der geprüften Mischung verwendeten Rohmaterialien mit genauen Angaben über die Art ihrer Verarbeitung einsende. Die Firma ging auf diesen Vorschlag nicht ein und verzichtete somit der Prüfung ihrer Voraussetzung über die Identität ihres Regenerates mit Kautschuk. Nichtsdestoweniger fuhr sie aber fort, diese Voraussetzung als bewiesene Tatsache zu betrachten, und ließ sich sogar dazu hinreißen, auf diesen unlogischen Unterbau die Behauptung aufzubauen, daß das Amt bei solchen Untersuchungen nicht die wissenschaftliche Befähigung besitze. Sie brachte schließlich diesen Standpunkt in einer Streitschrift zum Ausdruck, die sie in alle Welt versandte. Das Amt hat keine Veranlassung, [illegible] Befund weiter zu ändern, da der Zweck, den die Firma mit ihrer Streitschrift verfolgte, aus der Einleitung derselben deutlich erhellt und der unbefangene Beurteiler sich hieraus und aus dem in der Druckschrift vollständig abgedruckten Briefwechsel zwischen Amt und Firma seine Ansicht selbst bilden kann. Das Amt steht den Kautschukregeneraten ebenso objektiv gegenüber wie dem natürlichen Kautschuk. Der Wert des Regenerates dürfte aber mehr als durch solche Streitschriften und mehr als durch die oft wiederholte unbewiesene Behauptung, daß Kautschuk und Regenerat identisch seien, durch mechanische Prüfung und Untersuchungen über die Haltbarkeit der Regeneratmischungen gewürdigt werden. Aus Vergleichsversuchen mit Mischungen, die mit und ohne Verwendung von Regenerat hergestellt sind, dürfte sich zahlenmäßig nachweisen lassen, ob und inwieweit Regenerat den natürlichen Kautschuk in Kautschukmischungen vollwertig zu ersetzen imstande ist. Das Amt ist gern bereit, zu einer solchen objektiven Feststellung mitzuwirken. Bei einem derartigen Vorgehen würde sich sehr bald zeigen, auf welcher Seite der Fehler oder Irrtum tatsächlich liegt, und es dürfte nicht der bösen Worte bedürfen, die Voreingenommenheit in die Feder legte, oder Mißtrauen beim Amt erzeugen konnten, wenn dies weniger objektiv gedacht worden wäre. Es erscheint nicht kaufmännisch klug, wenn die Firma der objektiven Feststellung des Tatbestandes aus dem Wege geht und statt dessen die Herabsetzung des Prüfamtes mit Redensarten betreibt. Wo soll sich der Abnehmer der Ware noch Rat holen, wenn nicht an unparteiischer Stelle. Natürlich können gelegentlich auch bei den im Amt ausgeführten Prüfungen Fehler unterlaufen, wenn dies auch bei der strengen Kontrolle und dem Zusammenwirken einer ganzen Reihe von Kräften nur ausnahmsweise der Fall ist. Werden die Fehler als solche erkannt, so wird stets der Fehler freimütig eingeräumt und das ursprüngliche Zeugnis richtiggestellt werden."

Leitsätze zur wirksamen Bekämpfung von Zelluloid-Bränden. In den „Mitteilungen der öffentlichen Feuerversicherungs-Anstalten" werden von [illegible] (Kiel) auf Grund der Ausführungen von Branddirektor [illegible] in Nr. 2 dieser Zeitschrift folgende „Leitsätze" aufgestellt:

1. Arbeits- und Lagerräume sollen durch Brandmauern und feuersichere Decken in möglichst kleine Einzelräume geteilt werden, welche jeder mindestens zwei feuersichere Ausgänge besitzen muß, die unmittelbar ins Freie führen. Die Stockwerkszahl ist möglichst zu beschränken.
2. Bei mehrstöckigen Betriebs- und Lagergebäuden müssen die unter 1 angegebenen Bedingungen erfüllt sein; außerdem müssen besondere, von den Betriebs- und Lagerräumen feuersicher abgetrennte Treppenhäuser angelegt werden, welche von jedem unterzuteilten Arbeits- und Lagerraume aus in sicherer Weise zu erreichen sein müssen (Einbau von Balkons, Loggien, feuersichere Fenster an den vorbeiführenden Treppen usw.).
3. In Gebäuden, die in verschiedenen Geschossen als Arbeits- und Lagerräume dienen sollen, sind die Lagerräume für Zelluloid in die obersten Geschosse so [illegible] derart, daß über dem letzten Lagerraum sich keine Arbeitsräume mehr befinden.
4. Bei jedem unterzuteilten Raum, in welchem Zelluloid lagert oder verarbeitet wird, muß man die Möglichkeit eines Brandes von vornherein annehmen und dafür sorgen, daß Löscheinrichtungen vorhanden sind, mit denen man einen Brand im Entstehen ersticken kann. Es muß auch Vorrichtungen dafür geben, einen Brand, der nicht mehr zu ersticken ist, in sich frei entfalten lassen zu können, ohne daß dadurch die Nachbarräume gefährdet würden. Besonders aber muß für einen solchen Fall ein möglichst freies Verbrennen des Zelluloids (Zutritt von Luft) gestattet sein, um die Ansammlung von explosiblen Gasgemischen zu verhindern.
5. In den Arbeitsräumen ist der Vorrat an Zelluloid möglichst zu beschränken, besonders das Aufbewahren von verpackten Zelluloidwaren.
6. Die Lagerräume sollen möglichst kühl gehalten werden.
7. Für reichliches Löschwasser ist Sorge zu tragen; in größeren Betrieben sind Sprinkleranlagen vorzusehen.
8. Die zuständige Feuerwehr ist mit den Betriebseinrichtungen vertraut zu machen; womöglich ist eine ständige Ueberwachung durch diese ins Auge zu fassen.

Kobaltsikkative für die Wachstuch-Fabrikation. Bekanntlich werden zum Kochen der Firnisse für Wachstuche borsaures Mangan (in letzterer Zeit auch niedergeschlagenes borsaures Mangan) in Verbindung mit Bleizucker oder feingemahlenem Blei angewandt; einige Fabriken — besonders Ledertuchfabriken — benützen an Stelle des borsauren Mangans auch leinölsaures Mangan. Diese Sikkative haben sich für gewöhnliche Zwecke gut bewährt und werden auch dafür ihren Platz in der Fabrikation von dunkleren Wachstuchen behalten; sie zeigen jedoch erhebliche Nachteile für die Herstellung von hellen, speziell weißen Wachstuchen, denn oft fällt der Blei-Mangan-Firnis so dunkel aus, daß die damit abgeriebenen weißen Farben gelb oder unansehnlich werden, in fast allen Fällen unter dem Einfluß des Mangans nachdunkeln und so ein allmähliches Braunwerden der weißen Wachstuche bewirken. Die Firma Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chemischer Produkte in Leipzig-Reudnitz, bringt deshalb neuerdings blei- und manganfreie Kobaltpräparate in den Handel, welche Firnisse von sehr guter Trockenfähigkeit liefern, die nach etwa [illegible]stündigem Sieden fast wasserhell werden, also die Beschmutzung der Farben vermeiden, hart und klebfrei auftrocknen und kein Nachgilben oder Röten zur Folge haben. Die Firma empfiehlt folgende Präparate: [illegible], selbst in dicken Schichten klar durchsichtiges Kobaltpräparat, das sich im Leinöl bei ca. 120° vollständig klar und ohne den geringsten Bodensatz auflöst und bei einem Zusatz von 3% zum Öl einen Trockeneffekt in etwa [illegible] 7 Stunden bewirkt; der Firnis, der zwar nach der Herstellung vollständig klar, aber etwas dunkel gefärbt ist, hellt bereits nach zwei Tagen beträchtlich auf und wird nach etwa einwöchigem Stehen oder Lichteinfluß fast wasserhell; Kobalt-Tungat (ein etwas dunklere Firnisse lieferndes Präparat, das aber — bei einem Zusatz von 2% zum Öle — letzteres bereits in zirka sechs Stunden trocknen läßt); [illegible] Kobalt, niedergeschlagenes (das so gute Resultate gibt wie [illegible], aber schon bei einem Zusatz von 1% einen Firnis liefert, der in zirka sechs Stunden hart und klebfrei trocknet); [illegible] Kobalt „Spezial" (ein flüssiges Sikkativ, [illegible] Linoleat, das sich bereits in der Kälte klar und absolut satzfrei im Leinöl löst und bei einem Zusatz von 3% einen Firnis ergibt von zirka 6 Stunden Trockendauer).

Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul Alexander (Berlin), Dr. L. H. Baekeland (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. Bamberger (Wien), Franz J. G. Beltzer (Paris), Dr. Ludwig Berend (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst Berl (Tubize), Professor Max Bottler (Würzburg), Professor Dr. E. Bronnert (Dornach i. E.), Dr. Rudolf Ditmar (Graz), Dozent Dr. Karl Dieterich (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur Eichengrün (Berlin), Dr. R. Fuchs (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. Gerstmeyer (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Harries (Kiel), Professor Dr. Alois Herzog (Sorau), Professor Dr. F. W. Hinrichsen (Berlin), Direktor Julius Hübner (Manchester), Chefchemiker H. Jentgen (Pawlowski-Posad), Professor Dr. A. Junghahn (Berlin), Regierungsrat Dr. O. Kausch (Berlin), Dr. A. Klein (Paris), Arthur D. Little (Boston Mass.), Dr. Graf N. Luxburg (Stettin), Dr. J. Marcusson (Berlin), Professor Dr. W. Massot (Krefeld), Dr. Carl Piest (Hanau), Professor Dr. Carl G. Schwalbe (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm Suida (Wien), Regierungsrat Dr. Karl Süvern (Berlin), Dr. W. Vieweg (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Wichelhaus (Berlin), Edward C. Worden (Milburn, N. J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. Richard Escales (München).

15. Dezemb. 1911 | Diese Zeitschrift erscheint monatlich 2mal. Bezugspreis [illegible] f. Deutschland u. Österr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einzelne Hefte 80 Pf. Anzeigenpreis 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. Zusendungen f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 1. Jahrgang Nr. 24

(Nachdruck der Originalartikel ist nicht gestattet.)

Ueber Organisation und Statistik in Zelluloidbetrieben

Von Ingenieur Eugen Stich in Charlottenburg. (Schluß.)

Haben die Betriebsabteilungsleiter die Tagesbestellungen erhalten, so ist es ihre Aufgabe, dieselben entweder in Arbeit zu geben oder, falls es sich um sofort zu liefernde Lagerware handelt, deren Versand zu veranlassen. Sie besprechen den Inhalt des Bestellungsbuches zu diesem Zweck mit ihrem Lagermeister, der die fertige Ware dann versandfähig zur Expedition zu liefern hat. Die anzufertigenden Posten werden mit einem Zeichen versehen und in ein besonderes Fabrikationsbuch eingetragen. Ferner werden sämtliche Bestellungen ihrem Lieferungstermine nach geordnet in ein Terminbuch eingetragen, dessen Seiten nach dem Monatsdatum eingeteilt sind, wie es unten ersichtlich ist.

Termin-Buch, Abteilung IV

B.-Nr.	Name	Farbe	Kg Stück	Form	Dim.	Bestellt am	Bemerkungen	Geliefert am	2. X.
11 102	Hofborne	Schwarz Telephonqual.	300 kg	Röhren	10 × 20	1. Juli		1. Okt.	3. X. 4. X.
11 150	Geller	Schwarz B	20 Stück	Platten	2,0 mm	10. Sept.	Abbestellt! am 20. IX		5. X.
11 161	Lienert	Schwarz Ia	100 kg	"	0,5	15. Sept.		1. Okt.	6. X.
11 298	Schwarz	Schwarz II	150 kg	"	0,8 mm	18. Sept.	Eilgut!	1. Okt.	7. X.
									8. X.

Eine tägliche Durchsicht des Terminbuches wird für die Einhaltung der Lieferzeiten sehr nützlich sein und den Abteilungsleiter vor vielen Reklamationen bewahren. Der Auszug für das Fabrikationsbuch aus dem Bestellbuch gestaltet sich wie folgt:

Fabrikations-Buch für Abteilung III

Dat.	Best.-Nr.	Name	Farbe	Kg Stück	Form	Dim.	Liefertermin	Angefertigt am	Bemerkungen
28. X	12 378	Mitzel	Schildpatt 4	300 kg	Platten	2 mm	1. Dez.	28. X.	wie B.-Nr. 9868, Rezept 311
28. X	12 370	"	"	250 "	"	6½ mm	1. Dez.	28. X.	
28. X	12 371	Leberecht	amerik. Elfenbein	50 "	"	4 mm	15. Nov.	27. X	Rezept 311, halbe Menge schnell trocknen
29. X	12 383	Werner	Schildpatt 5	400 "	"	12 mm	25. Nov.	28. X	Rez. 460 } Farbe
29. X	12 391	Müller	Schildpatt 6	300 "	Folien	3 mm	25. Nov.		Rez. 451 } auftragen.
26. X	12 428	Gustav & Co.	Schildpatt 8	2000 "	Platten	2 mm	1. Dez.		

Durch die Nebeneinanderstellung von Liefertermine und Anfertigungstermine hat der Abteilungsleiter eine Kontrolle für die Trockenzeiten und kann dieselben wie bei der dritten horizontalen Spalte wenn es notwendig ist, abkürzen. Im übrigen gibt ihm eine Durchsicht der senkrechten 9ten Spalte sofort die Uebersicht über die noch anzufertigenden Positionen. Etwaige Aenderungen durch das Zusatzbuch müssen natürlich unter der Rubrik „Bemerkung" auch in das Fabrikationsbuch eingetragen werden.

Das Ausschreiben des Termin- und Fabrikationsbuches geschieht durch die Expedition, da die Abteilungsleiter persönlich mit Schreibarbeiten möglichst wenig belastet sein dürfen. Die Rubrik des Fabrikationsbuches „angeliefert am" und „Bemerkg." bleibt dabei frei.

Aus dem Fabrikationsbuch erteilt der Abteilungsleiter die täglichen Aufträge der Werkstatt. — Der betreffende Walzensaal erhält ein gesondertes Auftragsbuch, ebenso die Materialienausgabe. Beide Bücher schreibt der Abteilungsleiter selbst aus und bespricht sie mit den betreffenden Meistern.

Auftragsbuch für Walzensaal III

Dat.	B.-Nr.	Pos.	Zahl Stck	Farbe	Dim.	Rezept Nr.	Bemerkg.
28. X.	12170	I	4	Schildpatt 4	6 mm	211	
28. X.	16370	II	6½	Schildpatt 4	4½	211	
28. X.	16391	III	4	Schildpatt 8	2,2	150	
28. X.	12393	IV	100 kg	Horn		320	Röhrenpreßsaal

Der Walzensaal erhält dann das Material unter der Bd.-Positionsnummer, welche mit dem Datum versehen wird, vom Knetsaal direkt ausgeliefert, während die Materialausgabe auf Grund eines besondern Bestellbuches an den Knetsaal die betreffenden Rohstoffe zu liefern hat.

Da das Färben in den Walzensälen geschieht, bestellt der betreffende Walzenmeister die Farbe beim Laboratoriumsmeister wie folgt:

Farbenbuch, Walzensaal III.

Dat.	Pos.	Farbe	Rzpt.-Nr.	Für	Dim. und Form	Kontrolliert von	Erhalten
28. X.	I	Schildpatt 4	211	4 Blöcke	6 mm Pl.	Sauer Laborant	Weiß Walzenmeister
28. X.	II	„	211	2½ „	4½ „ „	„	„
28. X.	III	Schildpatt 8	450	4 „	2,2 „ „	„	„
28. X.	IV	Horn	340	100 kg	Röhren	„	„

Die Rezepte sind so ausgeschrieben, daß sowohl die Farbe für den ganzen Block, als auch diejenige für 10 kg bestimmt ist. Ein Proberezept mag wie folgt als Muster dienen:

Rezeptur Seite 25

Schildpatt Nr. 4 Rezept Nr. 211

(Datum 1. Febr. 1909 Kom.-Nr. 2815)

50 kg Naturkampfer e
170 kg Nitrozellulose e spritfeucht } = 220 kg Zelluloid, frisch.

170 kg für H. Blond mit 1,25 gr Gelb Nr. 2 10 kg mit 0,07326 gr
50 kg für Dunkelbraun mit 10 kg mit

Viol. bleu	35 gr	7 gr	
Chrysoidine	18 „	3,6 „	
Viol. rouge	2,5 „	0,5 „	alles in 6 mm □
Vesuvine	30 „	6 „	
Verdure 2	100 „	20	

Kontroll. Dr. A.

Das daraus für das Farbenlaboratorium und den Walzensaal einzeln herausgeschriebene Rezept hat folgende Form:

6. II. 09 **Rezept Nr. 211 Schildpatt 4 Laboratorium**

Farbe	50 kg Braun	10 kg Braun	Farbe	170 kg H.-Blond	10 kg H.-Blond
Viol. bleu	35 gr	7 gr	Gelb 2	1,25 gr	0,07326 gr
Chrysoidine	18 „	3,6 „			
Viol. rouge	2,5 „	0,5 „			
Vesuvine	30 „	6 „			
Verdure 2	100 „	20 „		Kontroll. Dr. A.	

Rezept Nr. 211 S. 4 Walzensaal 6. II. 09

H.-Blond 170 kg
Dkl.-Braun 50 kg } Ganzer Block

Die Celluloidmasse erhält 6 mm Dicke und wird in 6 mm □ zerschnitten, dann gut gemischt in die Presse gebracht.

Kontroll
Ing. B. W.

Die Teilung des Rezeptes hat den Zweck, dasselbe besser geheim zu halten. Es ist vorteilhaft, wenn die Rezeptur und die Herstellung neuer Muster in einer Hand, in derjenigen des Laboratoriumschemikers, liegt. Eine längere Uebung im Zusammenstellen der Farben für eine bestimmte Nuance sowie in der Herstellung der Musterung setzt die Kosten für die vielen Proben wesentlich herab. Der Abteilungsleiter hat später bei der Großfabrikation allerdings darauf zu sehen, daß die Arbeitskosten für ein Muster den Normalbetrag nicht überschreiten. Es muß hier Laboratorium und Fabrikationssaal Hand in Hand arbeiten.

Die Materialienausgabe gibt die bestellten Rohmaterialien an den Knetsaal ab, wobei durch einen Laufzettel der Walzensaal und die Pos. sowie Best. Nr., für welche die Knetung bestimmt ist, angegeben werden. Das Datum ist hierbei nicht zu vergessen.

Das Materialienbestellbuch wird durch die betreffenden Abteilungsleiter ausgefüllt, deren Unterschrift allein eine Ausgabe von Materialien gestattet.

Digitized by Google

Materialienkontrollbuch für Walzensaal Nr. 3

Dat.	B.-Nr.	Pos.	Kg Nitrozell.	Qual.	Kg Kampf.	Qual.	Kg K.-Ersatz	Abfall	Qual.	Liter Spir.	Liter Öl, Glc.	Bemerkungen	Bestellt durch
25. X	12 370	I	600	I	200	I							B. W
25. X	12 370	II	625	I	125	I							
25. X	12 371	III	—					66	L. H. I	20			
26. X	12 380	IV	300	II	80	II		300	S. I	75			
24. X	12 391	V	100	II	44	II		150	S. I	35			
25. X	12 395	VI	100	II	29,5	II					2½	Röhrenpreßsaal	

Es hat somit der Abteilungsleiter für jeden Walzensaal nur 2 Bücher in kurzen Zahlen einzuschreiben, was nicht viel Zeit in Anspruch nehmen dürfte. Die Fabrikation läuft nun bis zum Schneidesaal selbsttätig, wobei die Blöcke erhalten einen aufgeklebten Laufzettel, auf welchem das Datum, die Bestellnummer, die Position der Walzenmasse und der Verwendungszweck — für Platten oder Stäbe mit der Nummer vermerkt sind. Die Laufzettel werden vom Meister des Walzensaales ausgefüllt.

Die Schneidesäle erhalten Kopien der Bestellungsbücher der einzelnen Abteilungen mit zwei offenen Rubriken, in welche sie den Schneidetermin und etwaige Bemerkungen einzutragen haben.

Die geschnittene oder in Röhren gepreßte Ware geht an die Trockenapparate, die darüber zu quittieren haben, wieviel Stück oder kg Platten, Stäbe oder Röhren sie erhalten haben. Ferner führt jeder Trockenapparat eine Temperaturkontrolle.

Trockenapparat I.

Dat. der Einstellg.	Best.-Nr.	Kg Stück	Farbe	Form	Dim.	Dat. der Ausstellg.	Bemerkg.
1. X.	11500	500 St.	Schwarz	Platte	3 mm	25. X	
1. X.	1109[illegible]	400 kg	Rot 7	„	1 „	15. X	
5. X.	11961	50 kg	Schildpatt	Feder	2½ „	20. X	

Die Temperaturkontrolle ist öfters genauer einzuführen und zwar mittels Maximum- und Minimum-Thermometern, die an geeigneter Stelle im Trockenapparat anzubringen sind. Die gewöhnliche Kontrolle kann entweder durch einen Thermometer mit verlängertem in den Apparat hereinragenden Schenkel oder auch durch ein Thermoelement geschehen, das etwa in der Mitte des Apparates angebracht wird.

Die täglichen und nächtlichen Ablesungen werden dann mehrere Male notiert und können graphisch verwertet werden, falls man nicht überhaupt die Temperaturschwankungen durch ein Registrierthermometer aufzeichnen läßt.

Es sei hier noch die Beschreibung der Organisation des Knetsaales und der Preßsäle nachgeholt.

Der Knetsaal erhält, wie bereits erwähnt worden ist, die Rohmaterialien durch Laufzettel von der Materialienausgabe. Er hat über den Empfang nur zu quittieren. Es ist jedoch für den Betriebsleiter von Interesse, die Knetzeiten zu kontrollieren. Zu diesem Zwecke werden die Knetmaschinen nummeriert und jede erhält ein Arbeitsbuch, in welches verschiedene wichtigere Eintragungen zu machen sind, wie es das nachstehende Schema zeigt.

Knetmaschine I

Dat.	B.-Nr.	Knetgut in kg	N.-Zell.	Abfälle	Liter Spir.	Liter Spir. Abgang	Zeit der Anstellg.	Zeit der Entleg.	Bemerkung
6. X	11311	150 kg	N. C.				6^{00}	8^{40}	
5. X.	11400	100 kg		100 kg	30	4	7^{00}	11^{45}	Masch. eine Reparatur gemeldet.
6. X.	11605	150 kg	N. C.				6^{00}	[illegible]	Masse zeigte Knoten.

Eine Temperaturkontrolle kann stattfinden, jedoch muß besonders bei der Abfallknetung die Temperatur variiert werden, da die Abfälle, welche ja sehr verschieden zusammengesetzt sind, sich auch verschieden verhalten. Ein erfahrener Meister ist für den Knetsaal durchaus notwendig. Auch muß man demselben etwas Freiheit im Gebrauch des Spirituszusatzes überlassen. Bei frischen und weichen Abfällen wird er, wenn er gewissenhaft arbeitet, Spiritus sparen, während alte harte Abfälle eine größere Menge gebrauchen. Extra verlangter Spiritus wird dann besonders zu buchen sein. Die entstandenen Abfälle und deren Verwertung sollen in einem besonderen Abschnitt — Abfallstatistik — besprochen werden.

Zu den Preßsälen gehören die Blockpreßsäle und der Reinigungspreßsaal. Bei den ersteren ist ein genaues Einhalten der Preßzeiten durchaus notwendig, weil die Zelluloidblöcke bei zu kurzer Einwirkungsdauer von Druck und Temperatur nicht verkleben, bei zu langer Einwirkungsdauer dagegen Farbschwankungen eintreten können, die den Block für eine weitere Verwendung unbrauchbar machen. Es ist also auch hier eine scharfe Kontrolle notwendig, die sich außer auf die Zeit noch auf den Druck und die Temperatur zu erstrecken hat. Die Kontrolle des Druckes findet vorteilhaft durch ein registrierendes Manometer statt; für die Temperaturkontrolle und die Zeitkontrolle ist ein intelligenter Arbeiter einzustellen, der die einzelnen Pressen zu beobachten hat und neben dem Pressemeister eine selbständige Stellung einnimmt. Es macht sich diese Sonderausgabe durchaus bezahlt, wenn man berücksichtigt, daß 3–4 verdorbene Blöcke einen Schaden von 1000 Mark verursachen können.

Auch hier werden die einzelnen Maschinen nummeriert und jede erhält ihr Arbeitsbuch, welches in ähnlicher Weise, wie dasjenige für die Knetmaschine zu führen ist.

Google

Dasselbe Kontrollsystem ist auch in den Schneidesälen einzuführen, jede Maschine erhält das mit ihrer Nummer bezeichnete Arbeitsbuch, in welches die Bestellnummer des jeweilig geschnittenen Blockes, die Anzahl der guten Platten, sowie diejenige der schlechten Platten und das Gewicht des Abfalles, welches jeder Block ergeben hat, einzutragen sind. Auch ist eine Rubrik für die Stärkekontrolle der Platten freizulassen, welche besonders wichtig ist und entweder durch direkte Messung oder durch Abwiegen zu erfolgen hat. Letztere Metode ist die genauere. Ferner sind die Zeit und der Grund eventueller Reparaturen der Schneidemaschine in das Arbeitsbuch einzutragen. Eine besondere Kontrolle der Kühlhalle, in welcher die Blöcke vor dem Schneiden mit Wasser gekühlt werden, erübrigt sich, da sie nur eine Durchgangsstation ist, in welcher die Blöcke keiner äußeren Veränderung unterliegen.

Aus den bereits erwähnten Trockenapparaten gehen die Platten, Röhren und Stäbe nach dem Geradmache-Raum, in welchem sie in heißem Wasser erweicht und dann gerade gerichtet werden. Hier und im Putzraum hat der Betriebsleiter die Akkordarbeit einzuführen, da die Arbeitszeit nunmehr lediglich von der Geschicklichkeit und dem Fleiße des Arbeiters abhängig ist, während sie in den anderen Fabrikationssälen durch den Fabrikationsprozeß, der eine bestimmte Dauer erfordert, festgelegt ist. Immerhin ist es trotzdem möglich, die Akkordarbeit auch dort einzuführen. Wird die Leistungsfähigkeit auch nicht über ein bestimmtes Maß hinausgehen können, so werden dem von den Arbeitern nur zu gerne versuchten Ueberstundenmaß auch gleichsam Riegel vorgeschoben. Auch gibt das Akkordlohnsystem sowohl dem Betriebsleiter als auch den Arbeitern einen gewissen Anreiz, Abkürzungen der Fabrikationszeit zu suchen, ein Anreiz, der dem Zeitlohnsystem vollkommen abgeht. Besonders in den Hauptfabrikationssälen, in den Walzensälen ist der Versuch sehr lohnend, das Zeitlohnsystem entweder durch den Akkord oder durch den Prämienlohn zu ersetzen. Intelligente Meister und Walzenarbeiter sind immer in der Lage, kleine Verbesserungen der Fabrikationsmetode aufzufinden.

Durch den Akkord ist die Kontrolle in dem Geradmache- und Putzsaal ohne weiteres gegeben, die Festsetzung derselben hat der Abteilungsleiter zu treffen.

Die geputzte Ware kommt vorerst in den Sortiersaal, in welchem sie nochmals auf Aussehen und besonders auf Stärke zu prüfen ist. Auch dieser Saal läßt sich so organisieren, daß das Akkordlohnsystem eingeführt werden kann. Eine Gruppe der Arbeiter sortiert die Röhren, eine zweite die Stäbe und die dritte die Platten. Jede Gruppe hat ihren Aufseher, der dem Saalmeister übergeordnet ist.

Nach vollzogener Sortierung haben die Lagermeister die mit einem Lieferzettel versehene Ware zu übernehmen und sie nach dem Orte ihrer Bestimmung entweder nach der Expedition zum Versand oder nach dem Lagerraum zu überführen. Ware, die eine polierte oder besonders gemusterte Oberfläche erhält, geht aus dem Sortiersaal nach dem Blankpreßsaal und wird dort, bevor sie zum Versand kommt, einer Nachprüfung unterzogen, welche wiederum durch eine besondere Arbeitergruppe im Sortiersaale geschieht. Die einzelnen Blank- und Musterpressen sowie die Musterpresswalzen sind ebenfalls numeriert und erhalten je ein Arbeitsbuch. Die Polier- und Musterbleche unterstehen entweder der Kontrolle der Vormeister oder es wird dieselbe durch einen besonderen Meister übernommen, der für einen genügenden Vorrat von gut polierten und rein abgepreßten Blechen zu sorgen hat, da die Polierbleche im günstigsten Falle ohne gründliche Reinigung nur zweimal gebraucht werden können bzw. gebraucht werden dürfen, wenn man Wert auf eine tadellos polierte Oberfläche legen will. Die Temperaturmessung der Preßplatten der Blankpressen geschieht durch elektrische Widerstandsthermometer, jede Preßplatte besitzt dafür einen Anschluß.

Blankpresse II										
Dat.	B.-Nr.	Anzahl	Farbe	Dimens.	Preßzeit Volldruck	Temp. der Preßplatte	Kühlzeit	Eingelegt	Ausgelegt	Bemerkungen
1. X.	10 189	70	Transparent	0,10 mm	10 Min.	90° Cels.	20 Min.	4^{00}	4^{11}	Doppelt poliert
1. X.	10 189	70	„	„ „	„	„	„	5^{30}	6^{11}	
1. X.	10 193	110	„	0,10 „	6 Min.	„	„	6^{11}	7^{00}	Einmalig poliert.

Quecksilberthermometer sind zu zerbrechlich, die elektrischen Thermometer werden in bestimmten Zeiträumen einer Kontrollprüfung unterzogen. Von Wert ist die Aufstellung einer besonderen Probepresse, in welcher einzelne Platten einer Musterung zuerst auf ihre Polierfähigkeit unterzogen werden, da es öfters vorkommt, daß das Material keine reine Politur annimmt. Man kann durch die Probepresse in diesem Falle viel Zeit, also Arbeitslohn ersparen.

Die sortierte polierte oder auch unpolierte Ware, welche zum Versand kommt, wird, besonders wo es sich um dünnere Platten handelt, genau auf das von den Kunden verlangte Format oder bei Röhren und Stäben auf die verlangte Länge zugeschnitten. Dickere Platten erhalten die eventuell verlangte Kantenbearbeitung auf einer Kantenhobelmaschine. Dieser Zuschneidesaal wird am besten dem Sortiersaal angegliedert, soll von ihm jedoch räumlich getrennt sein und einen eigenen Meister erhalten. Nur durch eine weitgehende Arbeitsteilung wird der Betriebsleiter in die Lage versetzt, den hohen Anforderungen, welche die Konsumenten an die Genauigkeit der Dimensionen und Formate stellen, gerecht zu werden. Und nur diese Arbeitsteilung ermöglicht ihm, ohne besonders teure und besonders vorgebildete Kräfte verwenden zu müssen, trotzdem größere Anforderungen an dieselben zu stellen. Die Ablieferung der versandfertigen Ware durch die Lagermeister geschieht durch einen Lieferungsschein, auf welchem unter anderen als wichtigere Punkte das Datum der Ablieferung, welches mit dem Datum der Liefertermine zusammen

Digitized by Google

fällt, der Liefertermin, die Bestellungsnummer, das Bestellungsgewicht, wo es angängig ist die Stückzahl und etwaige Sonderbemerkungen über die Qualität der Ware oder ungenaue Dimensionierung zu vermerken sind. Das Gewicht oder die Stückzahl wird von der Expedition kontrolliert und die Richtigkeit der angegebenen Zahl bescheinigt. Dann gelangt der Lieferungsschein zum Abteilungsleiter, der mit seiner Unterschrift den Versand zu bestätigen hat. Ein derartiger Lieferungsschein hat folgende Form:

Dat. 30. Nov.	Lieferungs-Schein, Abt. III										
Lf.-Termin	B.-Nr.	Name	Farbe	Form	Dim.	Stück od. Gewicht d. Bestellg.	Geliefert. Stück od. Gewicht	Für Export		Bemerkungen	Abteilgsleiter
								[illegible]	[illegible]		
1. Dez.	12370	Mosul	S. 4	Platten	6 mm	500 kg	507	29. X	29. XI	2 Platten } Dim. gut	G. W.
1. Dez.	12370	„	S. 4	„	4 mm	250 kg	252	29. X	26. XII.	12 Platten }	

Für jede Bestellung ist ein besonderer Lieferungsschein abzugeben; hat ein Kunde unter einer Bestellungsnummer Platten, Röhren und Stäbe bestellt, so gehen dieselben unter getrennten Lieferungsscheinen nach der Expedition, da die Lager ebenfalls getrennt sind.

Die Ware, welche auf das Lager gesetzt wird, ist genau zu verbuchen. Das Lager insbesondere verlangt eine gute Organisation. Nicht nur das Lagerverzeichnis ist ordnungsgemäß zu führen, sondern der Abteilungsleiter soll im Lager mit einem Blick übersehen können, was er vorrätig hat. Er wird aber die Vorratsfächer nach Farben und nach Dimensionen zu ordnen haben, bei Röhren nach den Außendimensionen. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich beim Lager für diverse, den sogenannten bunten Farben. Wenn von den mehreren hundert Nummern auch nicht alle vorrätig auf Lager sind, so erfordern die vorrätigen Farben und die dazu gehörigen Dimensionen doch eine sehr große Anzahl von Fächern. Ein Haupterfordernis ist dabei, daß die Fächer in der Höhe verstellbar sind, was sich leicht einrichten läßt. Die Fächer laufen in senkrecht stehenden Zahnstangen und können durch eine Feststellvorrichtung in der gewünschten Lage festgehalten werden. Man vermeidet dadurch, daß der Lagermeister aus Platzmangel mehrere Dimensionen oder mehrere Farben durcheinander in ein Fach bringt. Jedes Fach erhält dann noch an der Vorderkante ein leicht auswechselbares Schild, auf welchem die Farbe und der Vorrat, sowie die Dimensionen verzeichnet werden. Das Lagerverzeichnis muß so eingerichtet werden, daß es ermöglicht ist, die einzelnen Farben schnell aufzufinden und den täglichen Wechsel einzutragen. Man wird das Verzeichnis deshalb nicht in Form eines Buches führen, sondern jede Farbe erhält ihre eigene Tafel aus Blech mit überklebtem Papier oder fester Pappe. Ist sie ausgefüllt, tritt eine Ersatztafel an ihre Stelle. Die Tafeln werden in ein Fach eingestellt, bei welchem die Farbenbezeichnungen leicht sichtbar angeordnet sind. Abgehende Quantitäten werden ausgestrichen und der Rest von neuem eingeschrieben.

Lagertafel, Lager I									Hell-Blau											
Dat.	0,2 mm	0,3 mm	0,4	0,5	0,6	0,75	0,9	1 mm	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2	2,2	2,3	2,4	2,5
1. X.	50	20	25	10	6	7	11	15			8	12	3	9	20	25	22	29	30	20
2. X.	20			12					8											
3. X.	30	5		40				60				2								

Es ist dem Abteilungsleiter nunmehr leicht, sich durch Stichproben von der richtigen Lagerbuchführung zu überzeugen; auch wird er, wenn das Lager richtig und übersichtlich angeordnet ist, sich von dem jeweiligen Stand desselben durch eine tägliche kurze Inspektion bequem informieren können.

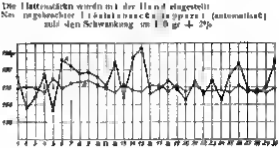
In vollkommen ähnlicher Weise ist das Lagerverzeichnis der Abfallager zu führen. Man hat dabei nur gekaufte, aus den Zelluloidverarbeitenden Fabriken herrührende und eigene Betriebsabfälle auseinanderzuhalten. Die Abfälle aus dem Betriebe erfordern eine sehr genaue Kontrolle, und sie doch ein Maßstab für die Güte des Betriebes. Sie werden daher für jeden Saal genau gebucht, was in dem „Sortierraum für Betriebsabfälle" zu geschehen hat. Betriebsabfälle ergeben sich aus:

dem Knetsaal
dem Röhrenpreß- od. Schienensaal
den Walzensälen
den Blockpreßsälen
den Schneidesälen
den Trockenapparaten
der Geradmacherei
dem Sortierraum
dem Blockpreßsaal od. Poliersaal

Alle diese Abfälle werden laufend nach dem Sortiersaal transportiert, dort verwogen und zu Lasten des betreff. Saales verbucht. Entweder werden sie dann sofort, soweit dieses möglich ist, dem Knetsaal angeliefert, oder sie werden in das Betriebsabfall-Lager überführt.

Das Abfallbuch für einen Saal besteht aus zwölf Blättern, für jeden Monat gilt ein Blatt. Die Einrichtung desselben ist die folgende:

Digitized by Google



Datum	Abfall in Farbe und kg Sortier-Raum															Gewicht kontrolliert
Mo. 30. X	10 kg S. C.	30 kg Dunkel	2 kg Weiß	80 kg Schwarz	3 kg Blau	18 kg transparent	9 kg Grün	10 kg Braun	5 kg Gelb						Sa. 164 kg	Meister B.
Di. 31. X															230 kg	„
Mi. 1. XI															310 kg	„
Do. 2. XI															160 kg	„
Fr. 3. XI															110 kg	„
Sa. 4. XI															360 kg	„
															Sa. 1340 kg	
Mo. 6. XI																

Am Schluß wird dann die Monatssumme addiert.

In den Lagern für gekaufte und in denjenigen für Betriebsabfälle ist der Zugang und Abgang der Abfälle zu kontrollieren und ebenso die Wochen- und Monatssumme in kg für die sortierten Farben zu bestimmen.

Es kämen pro sortierte Farbe und Jahr somit viele Blätter zur Verwendung. Hat die Abteilung auch etwa 100 sortierte Farben, so bleibt das Abfallbuch trotzdem in handlichen Grenzen. Der Abteilungsleiter hat dafür Sorge zu tragen, daß sein Abfallager nicht über eine gewisse Normalgrenze wächst; bedeutet dasselbe doch ein totes Kapital, welches keine Zinsen trägt. Ein Vorrat, welcher ohne Zufuhr gestattet, einen Monat lang mit dem üblichen Zusatz von Abfällen zu arbeiten, dürfte nicht überschritten werden. Der Einkauf muß so eingestellt sein, daß er imstande ist, die normale Zufuhr ständig im Gange zu halten. Dafür geben das Abfalllagerbuch der gekauften und dasjenige der Betriebsabfälle die Unterlagen. Die **Bewertung der Abfälle** geschieht erstens nach ihrer **Qualität**, zweitens nach ihrer **Reinheit**. Stark verschmutzte, eventuell mit Metall, Gummiteilen und anderen Fremdstoffen versetzte Abfälle, die einer besonders sorgfältigen und deshalb teuren Aussortierung und Reinigung bedürfen, sind einer geringeren Qualität zu rechnen. Ein besonders eingearbeiteter Sortiermeister hat deshalb den Sortiersaal für gekaufte Abfälle zu beaufsichtigen und die einlaufende Ware genau zu sichten und sortieren zu lassen. Das Resultat der Sortierung geht sofort mit dem Kontrollzettel des Abteilungsvorstehers versehen zur Expedition, die es dem Einkaufsbureau zu übermitteln hat. Unsortierte Ware darf nicht in das Abfallager überführt werden.

Die **Expedition** ist die Zentrale für alle Eingänge und Ausgänge des ganzen Betriebes, soweit sie fabrikatorischer Natur sind. Es werden in ihr alle Eingänge von Rohmaterialien, die zur Fabrikation benötigt werden, verbucht, wie die Eingänge von Nitrozellulose, Spiritus, Kampfer und dessen Ersatzstoffe, Oel, Abfälle, Farben, Chemikalien für das Laboratorium usw. Dann hat sie die Auftragsbücherei zu führen und deren Auszüge den verschiedenen Stellen des Betriebes vom Betriebsleiter bis zum Meister zu übermitteln. Weiterhin überträgt sie die Statistik der Betriebsabfälle in ein Sammelbuch und hat ebenso die ihr von den Abteilungsleitern wöchentlich zusammengestellten graphischen Darstellungen über den Betrieb zu kopieren und dem Betriebsleiter zu übermitteln. Zuletzt hat sie sämtliche Warenausgänge zu verbuchen und dieselben täglich dem kaufmännischen Hauptbureau bekannt zu geben. Der Packraum ist ebenfalls dem Vorsteher der Expedition zu unterstellen. Die **Expedition** zerfällt daher in mehrere Abteilungen.

I. Die **Abteilung für die Wareneingänge**, II. die Abteilung für den **Fabrikbetrieb**, III. die Abteilung für die **Warenausgänge**.

Die Funktionen der ersten und dritten Abteilung sind kaufmännischer Natur, die zweite Abteilung übernimmt die Betriebsbuchführung. Dem Packraum steht ein Meister vor, der für die ordnungsmäßige Verpackung und genaue Verwiegung der Versandgüter verantwortlich ist. Kontrolliert wird er durch die damit beauftragten Expedienten; die ganze Expedition untersteht den Abteilungsleitern, die jederzeit befugt sind, Einblick in die verschiedenen Bücher zu nehmen.

Eine besondere Abteilung des Betriebes, die speziell dem Betriebsleiter oder einem von ihm beauftragten Abteilungsvorsteher unterstellt ist, bildet das **Lohnbureau** und die mit ihm verbundene **Krankenkassen-Verwaltung**. Ihre Aufgabe ist es, alle Arbeiterangelegenheiten zu erledigen. Die von den Abteilungsvorstehern angestellten und dem betreffenden Meister zugewiesenen Arbeiter haben sich zuerst im Lohnbureau zu melden. Dort erhalten sie die Betriebsvorschriften und die Arbeitskarten und haben die gesetzlich vorgeschriebenen Versicherungskarten abzugeben. Ebenso erhalten sie vom Lohnbureau ihre Austrittspapiere, die ausgefertigten Zeugnisse usw. Ferner hat das Lohnbureau die Löhne auszurechnen und eine Statistik für die einzelnen Betriebe und Säle in Hinsicht der Arbeiterzahl und der gezahlten Löhne zu führen.

Stückkontrolle durch Gewichtskontrolle

A. Die Plattenstärken wurden mit der Hand eingestellt.
B. Mit angebrachtem [illegible] Apparat (automatisch) zulässige Schwankung um 100 gr + 2%.

Abteilung 3. Logarbuch 1911.

Schälspan Qual. a

S. Bildpatt Qual. b

Blond Qual. a

Blond Qual. b

Horn Qual. a

Horn Qual. b

Klargelb I

Klargelb I

Oktober

Bestand in kg	Datum	Zugang	Abnahme
69 703	Mo. 2. X	840	600
	Di. 3. X	713	615
	Mi. 4. X.	837	735
	Do. 5. X	640	670
	Fr. 6. X	718	695
	Sa. 7. X.	1109	860
	Summe	4338	3255
10 083	Mo. 9. X.		
	Di. 10. X		
	Mi. 11. X.		
	Do. 12. X.		
	Fr 13. X		
	Sa 14. X		
	Mo. 16. X.		
	Di. 17. X.		
	Mi. 18. X		
	Do. 19. X		
	Fr 20. X		
	Sa. 21. X		
	Mo. 23. X		
	Di. 24. X		
	Mi. 25 X		
	Do. 26. X		
	Fr 27. X		
	Sa. 28. X		
	Mo. 30. X.		
	Di 31. X		

November

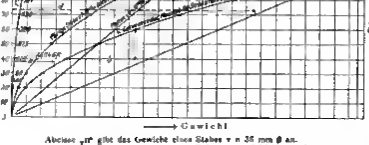
Bestand	Datum	Zugang	Abnahme
	Mi 1. XI		
	Do. 2. XI		
	Fr 3. XI		
	Sa. 4. XI.		
	Summe		
	Mo.		
	Di.		
	Mi.		

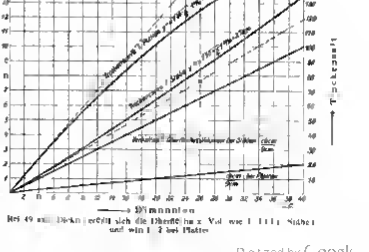
Die Daten der drei Monate sind auszufüllen!

Dezember

Bestand	Datum	Zugang	Abnahme
	Fr 1 XII		
	Sa. 2 XII.		
	Summe		
	Mo.		
	Di.		
	Mi.		
	Do.		
	Fr		
	Sa.		
	Summe		
	Mo.		
	Di.		
	Mi		
	Do.		
	Fr		
	Sa.		
	Summe		
	Mo.		
	Di		
	Mi		
	Do		
	Fr		
	Sa.		
	Summe		
	Mo.		
	Di.		
	Mi.		
	Do.		
	Fr		
	Sa.		

Digitized by Google





Maschine Nr.	Platz qm	Leistg. PS	I Anschaffgs-Wert	II Anteil an der Transmission	Betriebskosten pro Monat												
					Abschreibg. auf I		Abschreibg. auf II		Reparatur u. Instandhaltg. I		Reparatur u. Instandhaltg. II		Platzkosten		Kraftkosten		Gesamt-Betrag
					%	Betrag	%	Betrag	%	Betrag	%	Betrag	%	Betrag	%	Betrag	
1																	
2																	

Graphische Gewichtstabelle für Stäbe, Röhren und Platten

Spez. Gewicht 1,4. Röhren, Stäbe bis 100 mm A. D. Normallänge 1,00 m
Platten 0—10 mm Dicke, Normalformat

Die Tabelle ist im Vertikalmaßstab 1:10 und im Horizontalmaßstab soll die Abszisse der Kurve so gewählt sein, daß 1 mm = 10 gr beträgt.

Abszisse „a" gibt das Gewicht eines Stabes von 35 mm ⌀ an.
„b" „ „ „ Rohres von 65 × 40 mm ⌀ an.
„c" „ „ „ „ „ 66 × 90 mm ⌀ an.
„d" „ „ „ einer Platte „ 7 mm Dicke an.

→ Gewichts-Maßstab für Röhren und Stäbe 1 mm = 10 Gramm (Tafel in natürl. Größe.)
Gewichts-Maßstab für Platten 1 mm = 10 Gramm (Tafel in natürl. Größe.)

nicht geringem Interesse für den Betriebsleiter, diese Kosten herabzudrücken, betragen sie doch etwa 1—1½% des Wertes des Jahresumsatzes. Höher noch sind schon oft die Reparaturkosten einzustellen. Auch hier haben es der die Maschinenabteilung leitende Ingenieur und die Leiter der Fabrikationsabteilungen in der Hand, große Ersparnisse durch strenge Beaufsichtigung zu erzielen. In häufigen Reparaturen vorzunehmen sind, desto größer müssen die Abschreibungen und die betreffenden Maschinen ausfallen und desto geringer wird der jährliche Reingewinn, an welchem der Betriebsleiter meistens auch materiell interessiert ist.

Es seien zum Beispiel die Flachschneidemaschinen in der obenstehenden Weise verbucht. Man hat also sämtliche in Frage kommende Werte für eine Maschine pro Monat zu berücksichtigen. Die Werte können bei der Inventur, wenn der Jahresbilanz durchschnittlich angenommen werden und sind dann einer Nachprüfung zu unterziehen. Ebenso kann man mit allen anderen Arbeits- und Wochenerzeugung von den Abteilungsleitern zu übermitteln. Ebenso ist eine Kranken- und Unfallstatistik zu führen. Insbesondere die letztere gibt dem Betriebsleiter ein recht überraschendes Bild über die periodische Wiederkehr von Unfällen und deren Ursachen an bestimmten Tagen. Es ist daher diese Statistik geeignet, dem Betriebsleiter ein Mittel in die Hand zu geben, die Zahl der in seinem Betriebe vorkommenden Unfälle zu beschränken.

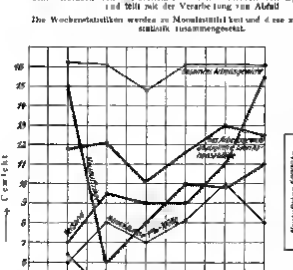
Eine dem Betriebsleiter immer direkt unterstellte Abteilung ist die Maschinenabteilung. In ihr werden alle Erweiterungsbauten und Umbauten projektiert, sie hat die Aufsicht über sämtliche Kraft- und Betriebsmaschinen und leitet die Reparaturwerkstätten, die Tischlerei und die Vernickelei. Sie hat daher auch die Statistik über den Kohlenverbrauch zu führen, ebenso festzustellen, soweit dies möglich ist, wieviel Kraft die einzelnen Fabrikationssäle verbrauchen, wieviel Heiß- und Kühlwasser sie benötigen, wie sich die Reparaturkosten auf sie verteilen usw. Derartige Feststellungen sind von außerordentlichem Wert. Die jährlichen Kohlenkosten betragen bei etwa 400—500 Stundenpferdekräften bei Tag- und Nachtschicht ca. 40000 M. Dazu kommt noch der große Bedarf für Heißwasser und Heizdampf, so daß die Kohlenkosten sich auf 80 000 M belaufen können. Es ist also von

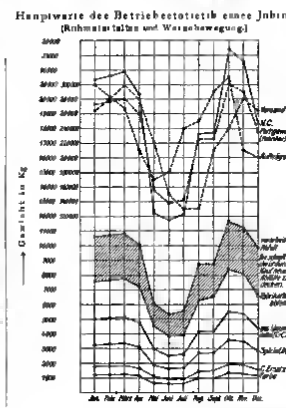
Trockenzeiten für Stäbe und Platten

Die längere Trockenzeit der Stäbe ist begründet durch das verschiedene Verhältnis der Verdunstungsoberfläche zum Volumen.
x = Plattendicke y = Trockenzeit in Tagen.

Bei 40 mm Dicke ergibt sich die Oberfläche z. Vol. wie 1 : 1,1 bei Stäben und wie 1 : 2 bei Platten

Digitized by Google





Arbeitsstatistik einer Woche vom [illegible] bis [illegible]

(Betriebsleitung.)

Der Verbrauch von Kampfer und Kampferersatzmitteln steigt und fällt mit dem Verbrauch von Nitrozellulose. — Der Verbrauch von Spiritus steigt und fällt mit der Verarbeitung von Abfall.

Die Wochenstatistiken werden zu Monatsstatistiken und diese zu einer Jahresstatistik zusammengesetzt.

Neuaufträge 50000 kg
Arbeitsgewicht gesamt = 95,000 kg

Gesamtes Arbeitsgewicht 95300 kg.
Fabrikationsabfälle 33300 kg = 35 %

Verarbeitete Nitrozellulose = 42,000 kg
„ Abfälle = 27,200 „ der sonstigen Abfälle 15,000 kg
„ Kampfer = 6650 „
„ „ -Ersatz = 6975 „
„ Spiritus = 6975 Liter = 5580 kg
„ Farbe = 700 kg.

Kraftmaschinen verfahren, auch die Baulichkeiten sind ähnlich zu verbuchen.

Im übrigen sind die Handwerkerabteilungen so zu leiten, als ob sie ein selbständiges Unternehmen wären, welches einen eigenen Jahresabschluß vorlegt. Damit ergibt sich auch ihre Organisation, von deren näherer Beschreibung hier abgesehen werden soll. Die graphischen Darstellungen der wichtigeren Betriebsdaten seien im folgenden an einem Beispiel für eine Betriebswoche gegeben. Es sollen der Rohmaterialienverbrauch, die Menge der Betriebsabfälle, der Versand, Eingang und Abgang von Abfällen in ihren Endziffern graphisch verzeichnet werden. Die Endziffern ergeben sich aus der Zusammenstellung der Abteilungsziffern. Weiterhin sollen noch einige Betriebsbeobachtungen graphisch verwertet werden, die ein Beispiel dafür geben sollen, welchen Wert solche systematische Beobachtungen gewinnen können. So zeigt ein Vergleich der Schnittgenauigkeit zwischen automatischer und Handschaltung bei den Flachschneidemaschinen die unbedingte Ueberlegenheit der automatischen Schaltung. Die graphische Darstellung der notwendigen Trockenzeiten für Platten ermöglicht ein unmittelbares Ablesen derselben aus der sich praktisch herausgestellten Trockenformel. Auch zeigt der verschiedene Verlauf der Kurven der Trockenzeiten für Platten und Stäbe den Einfluß, welchen die Verdunstungsoberfläche im Verhältnis zum Volumen des Materials auf die Trockenzeit ausübt. Bei einer Dicke von 40 mm verhält sich die Oberfläche zum Volumen bei Platten wie 1:2 und bei Stäben wie 1:10. Die Stäbe werden daher auch meistens einer Sonderbehandlung unterzogen, da sonst der normale Trockenprozeß eine zu lange Dauer haben würde. Eine graphische Gewichtstabelle — das spez. Gewicht von 1,4 zugrunde gelegt — gibt durch direkte Ablesung das Gewicht von Platten, Stäben und Röhren mit großer Genauigkeit, wenn sie in entsprechender Größe ausgeführt wird.

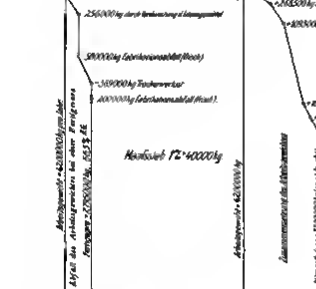
Bei den „Hauptwerten der Betriebsstatistik für ein Betriebsjahr" ist angenommen, daß die Fabrik während des Jahres nicht voll beschäftigt war, was auch der Wirklichkeit entspricht, da die Zelluloidfabrikation Saisonschwankungen unterliegt.

Bei den „Hauptwerten" ist angenommen, daß die Fabrik während eines Teiles des Jahres nicht voll beschäftigt war. Die Zusammensetzung der Fabrikate aus Nitrozellulose und Abfällen, sowie das Verhältnis der angesetzten Lösungsmittel ist als konstant während des Betriebsjahres vorausgesetzt, woraus sich der verhältnismäßig regelmäßige Linienzug ergibt. Derartige Verhältnisse sind auch in der Praxis, soweit dieses möglich ist, anzustreben, da eine größere Veränderung in der Fabrikation nicht allein

Hauptwerte der Betriebsstatistik eines Jahres.

(Rohmaterialien und Warenbewegung.)

Google



4200000 kg
256000 kg durch Verdunstung d. Lösungsmittel
590000 kg Fabrikationsabfall
369000 kg Trockenverlust
400000 kg Fabrikationsabfall
Arbeitsgewicht = 4200000 kg pro Jahr
Abfall des Arbeitsgewichtes bis zur Fertigware
Fertigware = 2585000 kg = 61,5 %
4200000 kg
+120000 kg Farbe
+2102500 kg Spir.
+4095000 kg Abfall
+184000 kg C.Ersatz
+335000 Campfer
Arbeitsgewicht = 4200000 kg
Zusammensetzung des Arbeitsgewichtes
Nitrozellulose = 2250000 kg

Schwierigkeiten im Betriebe, sondern auch solche in der allgemeinen geschäftlichen Disposition ergibt.

Aus den beiden graphischen Darstellungen: Zusammensetzung des Arbeitsgewichtes und Abfall des Arbeitsgewichtes bis zur Fertigware ist ersichtlich, daß neben dem Spiritus, der dem Abfall zugesetzt wurde, noch ein großer Teil des Spiritusgehaltes der spritfeuchten Nitrozellulose sowie ein Teil der Lösungsmittel verdampfen muß. Der gesamte Verdunstungsverlust von 625000 kg zeigt, welche wichtige Frage die Wiedergewinnung des Verdunstungsverlustes ist; nicht nur der Spiritus, sondern auch die Lösungsmittel wären dabei zu berücksichtigen, da dieselben im Preise höher stehen.

Eine Zusammenfassung der gesamten Fabrikstatistik ergibt im allgemeinen folgendes. Es ist zu führen:

I. Die Firmenstatistik. Dazu gehören:

Die Zusammenstellung der flüssigen Mittel,
die Zusammenstellung der Verbindlichkeiten,
der Wert der Produktion pro Monat,
das Verhältnis dieses Wertes zu den produktiven Löhnen,
das Verhältnis der Produktion zum Gesamtkapital,
das Verhältnis der Produktion zum Betriebskapital,
der Wert der Aufträge pro Monat,
der Wert der erledigten Aufträge pro Monat usw.

II. Die Einkaufsstatistik.

Preise der verschiedenen Rohmaterialien und ihre Schwankungen,
Verkaufspreise,
Umsatz der Rohmaterialien etc.

III. Lohnstatistik.

Zahl der täglichen Arbeiter in den einzelnen Betrieben,
Produktive Löhne pro Löhnungsperiode oder Monat,
Zahl der Beamten,
Gehälter pro Monat,
Verhältnis der Gehälter und unproduktiven Löhne zu den produktiven Löhnen.

IV. Unkostenstatistik.

Unkosten der Einzelbetriebe,
Verhältnis der Unkosten zu den produktiven Löhnen,
Betrag der dauernden Unkosten pro Einzelbetrieb,
Verhältnis der Fabrikationsabfälle zur Produktion,
Verhältnis der Ausschußware zur Produktion,
Verhältnis der Unkosten der produktiven Betriebe zum Umsatz.

V. Betriebsstatistik.

Materialverlust im Verhältnis zum erhaltenen und abgelieferten Materialgewicht,
Maschinenkosten der Einzelbetriebe,
Zuschlag der Kosten für die Lager auf die Einzelbetriebe,
Zuschlag der Kosten für die unproduktiven Betriebe in Prozenten auf die produktiven Einzelbetriebe.

VI. Vermögensstatistik.

Wert der Konten der einzelnen Anlage und Bestände,
Zugang zu diesen Konten pro Monat,
Abgang von diesen Konten pro Monat,
Verhältnis der Reparaturkosten zu den Anschaffungskosten pro Monat.

Zu den unproduktiven Kosten sind zu rechnen:

Feuerwehr	in der Fabrik
Kantine	
Höfe	
Lohnbureau	
Krankenkasse	
Badeanstalt und Waschräume	
Abfertigung	im kaufmännischen Bureau
Allgemeine Korrespondenz	
Einkauf	

Auch die Konten für diese Betriebe sind genau festzulegen und in geeigneter Weise auf die einzelnen produktiven Betriebe zu verteilen. Man kann dabei so vorgehen, daß man die Gesamtunkosten prozentual auf den Produktionswert, den die produktiven Einzelbetriebe repräsentieren, verteilt. Der Umfang der Statistik richtet sich ganz nach der Größe der Fabrik. Je größer der Betrieb und die darin beschäftigte Arbeiterzahl ist, desto notwendiger wird eine eingehende Festlegung und laufende Beobachtung auf zahlenmäßiger Grundlage der einzelnen Betriebsfaktoren, desto größer das Bedürfnis nach einer klaren und zweckmäßigen Organisation. Man kann hierbei eher zu weit gehen als zu wenig tun. Hat man die Organisation zuerst eingeführt, so ist es leichter, einzelne Betriebe späterhin zusammenzulassen als sie zu zerlegen. Wenn sich auch der Wert einer Organisation nicht sofort in Geldwert ausdrücken wird und ihre Einführung mit Unkosten verknüpft ist, so erhält man doch bald als sichtbaren Erfolg eine vorher nicht gekannte Ordnung und Sicherheit und einen klaren Ueberblick über den Betrieb, Faktoren, die ein auch finanziell noch so starkes Unternehmen nicht entbehren kann.

Es ist weiter die Aufgabe einer jeden Organisation, das Zusammenarbeiten einer Mehrheit so zu regeln, daß das gegebene Ziel erreicht wird. Dazu muß sich dieselbe dem Organismus, für welchen sie bestimmt ist, anpassen und jedes einzelne Glied desselben an die Stelle bringen, an welcher es seine größte Leistungsfähigkeit entwickeln kann. Fehler im Betriebe müssen ohne äußere Kontrolle sich selbst aufdecken und beseitigen können. Die Organisation soll dabei nicht als

Selbstzweck und lästige Kontrolle empfunden werden, sondern sie soll als Schutz gegen Unordnung und Willkür betrachtet sein, indem sie jedem einzelnen Arbeiter oder Beamten seinen bestimmten Wirkungskreis und die damit verbundenen Rechte und Pflichten zuweist. Ist eine Organisation einmal eingeführt, so ist auch mit aller Strenge auf pünktliche Einhaltung ihrer Regeln sowohl vom Geschäftsleiter als vom Arbeiter zu halten. Nur dann wird sie Erfolg haben und nur dann wird das Ziel erreicht werden, nach welchem mit ihrer Hilfe angestrebt werden soll.

Die künstlichen Peche und Asphalte.

Von E. J. Fischer.

II. Pechähnliche Stoffe (Pixoide).

a. Fällungspeche. Ein Beispiel für diese Gruppe bildet das nach dem C. Dennstedt erteilten D. R. P. 124980 vom 28. 12. 1900 (Kl. 23b) aus Mineralölen, Petroleumrückständen usw. erhaltene asphaltartige Pech. Dieses Verfahren besteht in folgendem: Das dunkle Mineralöl wird mit hochsiedendem Fuselöl (Siedep. etwa 129° C und darüber), dessen Menge durch einen Vorversuch festzustellen ist, kalt vermischt. Die Pechstoffe fallen hierbei sofort aus und haften fest am Boden und an den Wänden des Mischgefäßes. Alsdann wird auf 50° C erwärmt und das amylalkoholische Lösungsmittel abgezogen. Die letzten Fuselölanteile werden durch Einströmenlassen von direktem auf etwa 200° überhitztem Wasserdampf entfernt, wonach im Mischgefäß das Pech zurückbleibt. Es wird in heißem Zustande abgelassen und bildet nach dem Erkalten ein halbweiches, leicht schmelzbares, in Benzol leicht, in Petroleumbenzin dagegen nur unvollkommen, in hochsiedendem Fuselöl (Amylalkohol) weder in der Kälte noch in der Wärme lösliches asphaltartiges Produkt. Im D. R.-P. 191839 von 1906 wurden an Stelle des Amylalkohols Essigsäurealkylester (z. B. essigsaures Aethyl) verwendet.

b. Geblasene Peche. Als ein hierher gehöriges Beispiel mögen pechartige nach den D. R. P. 163446, 171379, 171380 und 175633 der Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. G. Noerdlinger, erzeugte Massen genannt sein. Ihre Herstellung erfolgt, indem z. B. Buchen- oder Birkenholzteer oder rohes Kienteeröl sowie Harzöle, Kopalöle unter Durchleiten eines kräftigen Luft-, Sauerstoff- oder Ozonstromes allmählich bis auf etwa 165° C erhitzt werden. Hierbei entstehen neben wässerigen und öligen Destillaten schwarze oder braune hartharzige Körper von pechähnlichen Eigenschaften. Ein derartiges Produkt, als Fogeeldharz bezeichnet, ist in verdünnten Laugen löslich, bildet schwarze, zusammenklebende Stücke von starkem Laubholzteergeruch.

c. Ablaugepeche. Ein solches ist z. B. das sogenannte Zellpech[1]. Dasselbe wird durch Eindicken der Ablauge von der Sulfitzellstoff-Fabrikation erzeugt. Es enthält 90% Trockensubstanz, ist von schwarzer Farbe und harzähnlichem Aussehen und besitzt einen lakritzenähnlichen Geruch. Seine Hauptverwendung findet es zur Brikettierung von Kohlenstaub, ferner zur Herstellung eines natürlichen Farbstoffs.

d. Wachspeche. Von dieser Gruppe befinden sich zwei Vertreter in obiger Tabelle, das Carnaubapech und der sogenannte Ceresinasphalt. Ersteres Produkt wird als harte gelbbraune oder schwarze spröde Masse bei dem Raffinieren und Bleichen des Carnauba- oder Palmenwachses als Nebenprodukt gewonnen. Die schwarzen Massen enthalten größtenteils das zum Bleichen nach einem besonderen Verfahren benutzte Schwärze oder Spodiumpulver. — Der Ceresinasphalt entsteht bei der Reinigung des Rohozokerits zum Zwecke der Ceresinfabrikation mittels Schwefelsäurebehandlung als eine dem rohen Erdwachs äußerlich ähnliche braunschwarze etwas spröde Masse, die zur Schuhcreme-Fabrikation Verwendung findet.

Unter dem Namen **künstliche Asphalte** werden auch öfters, so z. B. in der Patentliteratur, **Mischungen von künstlichen Pechen etc. oder auch von natürlichen Bitumen mit mineralischen Stoffen**, insbesondere mineralischen wie z. B. Kalkstein, Sand, Ton, Schlacken usw. verstanden, die als Baumaterial zum Belegen von Fahrstraßen, aber auch zur Herstellung von verschiedenen Formstücken für viele technische Zwecke Verwendung finden sollen. Die folgende Zusammenstellung der hierauf bezüglichen bemerkenswerten deutschen Patente möge die Ideen der Erfinder vor Augen führen.

---

[1] Wochenbl. f. Papierfabr. 1908, Nr. 9, 658.

Patentnummer	Datum	Klasse	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
4599	8. 10. 78	22	V. L. Dingmann	Verfahren zur Fabrikation von Asphalt.	Entwässerter Steinkohlen- oder Holzteer wird mit gesiebten, tonigen Substanzen oder Erden, die durch Rösten vorher getrocknet wurden, langsam vermischt. Hierauf erfolgen kleine Zusätze von Eisenoxyd, Silikaten, Gips usw.
20846	16. 4. 82	80 b 25	C. Brinckmann und L. Mitgau	Ersatzmaterial für natürlichen Asphaltstein und Herstellung von Asphalt in Kuchen- oder Pulverform.	Mischung von Gips und Mineralöl (Erdöl, Petroleum, Paraffinöl usw.), die nach Zusatz von Trinidadgoudron entweder zu Asphaltmastix gekocht oder mit Zusatz von Petroleumerde zu Asphaltpulver für Stampfarbeiten verarbeitet wird.
24712	6. 4. 83	80 b 25	C. Leuteling	Verfahren zur Herstellung von Asphaltmastix unter Benutzung von Wollfettschlammkuchen.	Wollfettschlammkuchen werden zerkleinert und auf 200° erhitztem Wollfett, eingedampftem Teer oder bituminösen Harzen zugesetzt.
30318	12. 2. 84	80 b 25	C. Leuteling	Verfahren zur Herstellung von Asphalt comprimé und von Asphaltmastix aus den Niederschlägen der Abwässer Wollwäsche verarbeitender Gewerbebetriebe.	Wollfettschlammkuchen werden getrocknet und gepulvert, dann mit kohlensaurem Kalk gemischt: Asphalt comprimé. Oder die getrockneten Schlammkuchen werden heiß mit Füllmaterial zusammengeknetet: Asphaltmastix.
40820	11. 4. 84	80 c 25	Deutsche Asphalt-Aktien-Gesellschaft der Limmer und Vorwohler Grubenfelder	Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen bituminösen Straßenbaumaterials f. Stampfarbeit.	Trockener pulveriger Kalk oder Kalkstein werden mit oder ohne Zusatz von Harzseife warm mit Kalkmilch gemischt. Der erhaltene alkalische Steinschlamm wird mit heißflüssigem Bitumen vermengt und nach dem Erkalten und Trocknen die Masse gepulvert.

Digitized by Google

Patentnummer	Datum	Klasse	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
61 110	2. 11. 90	80 b 25	A. Gralle	Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern zum Beizen von Blechen, Draht u. dergl. mittels Säuren	Mischung, durch Zusammenschmelzen von 18 kg Pech, 10,1 kg Steinkohlenteer und 16 kg Lehmstaub erhalten, die unter Zusatz von 0,615 kg [illegible], 0,25 kg Salmiak und 0,1 kg Antimonpulver mit 3 kg Spiritus gekocht und mittels Gießen in Formen gebracht werden
69 704	7. 9. 89	80 b 20	B. Hausmann	Verfahren zur Herstellung eines pulverigen Straßenbaumaterials aus Asphaltstein	Asphaltstein wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen, und dem Gemenge noch warm bitumenhaltiger Steinkohlenteer zugesetzt
69 817	31. 12. 90	80 b 25	K. Tschirch und R. Huppertsberg	Verfahren zur Herstellung von Asphaltsteinmassen.	Fein zerkleinerter Asphalt wird kalt mit einem mineralischen Bindemittel (z. B. Zement bzw. Magnesit usw.) gemischt, das mit einer Flüssigkeit einen Mörtel bildet, der mit dem Asphaltpulver zu einem festen Steine erstarrt
66 777	20. 6. 92	80 b 25	O. Schwarz	Verfahren zur Herstellung v. Holzwolle-Asphaltstein	Gesponnene Holzwolle wird mit Asphalt, Teer, Kalkstaub und Sand gepreßt.
83 090	16. 1. 94	80 b 25	C. Jost	Verfahren zur Herstellung einer zur Bereitung von Fahrstraßenasphaltpflaster und zur Umkleidung isolierter Drähte für Kabel usw. geeigneten Materials.	Schweröle aus Petroleum und feingemahlener Asphalt in geeigneten Gewichtsverhältnissen werden mit gemahlenem Schiefer vermischt, worauf Asphaltmehl und Füllstoffe zugesetzt werden können
83 080	3. 6. 94	80 b 20	A. Hannemann und G. Beilly	Verfahren zur Herstellung von künstlichem Asphalt	Stein- oder Braunkohlenpech, die Rückstände der Petroleum- oder Harzdestillation werden zuerst mit Schwefel und dann mit Chlorkalk erhitzt, mit diesem und dann mit Schwefel behandelt, das erhaltene Produkt gemahlen, mit einem Füllstoff gemischt und zum Sintern erhitzt
104 196	17. 2. 98	80 b 25	M. Ravarbin-Sarti	Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Rohmaterials für Asphaltstampferarbeiten.	Durch Fällung erzeugtes Kalziumkarbonat wird mit Asphaltpulver erwärmt.
104 190	14. 9. 98	80 b 25	J. W. Hayward	Verfahren zur Herstellung künstlichen Asphaltes	Petroleumrückstände werden mit Kalkstein oder dergleichen heiß gemischt, die Mischung durch einen sauerstoffhaltigen Luftstrom oxydiert
107 947	15. 7. 99	80 b 25	O. Thianet	Verfahren z. Widerstandsfähigmachen bituminöser Massen	Dem Bitumen oder Asphalt werden zerkleinerte, roh gekochte, gedämpfte oder geglühte Knochen beigemengt
110 302	11. 7. 99	22 h 7	Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien	Verfahren zur Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt	Eine in Lösungsmitteln, wie Benzin, lösliche Masse von hohem Schmelzpunkt wird durch trockene Destillation von natürl. Asphalt, die unterbrochen wird, bevor die Abscheidung von Kohle erfolgt, erhalten.
111 675	29. 4. 99	80 b 25	D. W. Peck	Verfahren zur Herstellung von künstlichem Asphalt	Mischung von Steinkohlenteer oder -pech, Harz, Petroleumrückständen oder anderen, schweren Kohlenwasserstoffen und Schwefel wobei chemische Bindung des Schwefels vermieden wird
123 734	6. 6. 99	80 b 25	G. Fr. Culmer	Verfahren zur Herstellung asphaltähnlicher Massen.	Natürliche flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere schwerflüssige Rückstände der Petroleumraffinerie, werden bei einer 100° C übersteigenden Temperatur, ohne jedoch Pechbildung hierbei zu bewirken, mit eingeblasener Luft behandelt
120 231	4. 11. 99	80 b	A. Haacke	Verfahren zur Herstellung von Bau- und Isoliermaterial aus Korkklein, Pech und heißem Tonbrei.	Trockenes Korkklein wird zunächst mit Pechpulver innig durchmengt, das Gemisch darauf mit möglichst heißem Tonbrei durchgeknetet, worauf aus der Masse Stücke geformt und bei einer das Pech zum Erweichen bringenden Hitze [illegible] hart werden
134 109	26. 3. 01	22 h 7	Dr. E. Trainer	Verfahren zur Herstellung von pechartigen Körpern	Torf, Braunkohle, fette Steinkohle, Holzkohle usw. werden für sich oder in beliebigem Gemisch mit Teer unter Erhitzung und Druck behandelt. Event. werden die entstehenden flüchtigen Produkte abdestilliert.
137 001 Zus. zu 134 109	26. 10. 01	22 h 7	Dr. E. Trainer	Verfahren zur Herstellung von pechartigen Körpern	Statt der im Pat. 134 109 genannten Ausgangsmaterialien werden Kohlehydrate, Leim, Eiweißkörper, Fette und Oele, bezw. Gemische derselben, mit Teer unter Erhitzung und Druck behandelt
137 667	23. 12. 00	80 b 25	C. Dörr & Co.	Verfahren zur Herstellung fester Körper aus Teer und Füllstoffen.	Dünnflüssigem, höchstens auf 150° C erhitztem Teer werden Füllstoffe (z. B. Sägemehl, Sand oder Kies) zugesetzt, und das Gemisch solange auf 110—190° C erhitzt, bis 7—10% des Rohteers abdestilliert sind
143 117	27. 2. 01	80 b 25	C. Hermann geb. Waldner	Verfahren zur Herstellung künstlich. Asphalts durch Erhitzen eines Gemenges von Teer, Harz, Schwefel und gelöschtem Kalk	Ein Gemenge aus etwa 11 Teilen Teer und 2 Teilen Harz wird erhitzt, dann etwa 1 Teil Schwefel und darauf etwa 11 Teile Kalkhydrat zugesetzt.
144 387	28. 6. 03	80 b 20	C. Kohlisberg	Verfahren zur Herstellung einer Masse aus Teer und Füllstoffen.	Das lockere und fein zerteilte heiße Gemisch von Füllstoff und einem wasserfreien, nur teilweise abdestillierten Teer wird in [illegible] gebracht
146 487	21. 3. 00	80 b 20	C. Kohlisberg	Verfahren zur Herstellung fester Körper aus Teer und Füllstoffen	Zerkleinertes Steinmaterial wird auf 180° C und Teer auf höchstens 150° C erhitzt, worauf beide Stoffe in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt und gepreßt werden.
151 570	20. 6. 02	80 b 20	M. Kellner und R. Kellner	Verfahren zur Herstellung wetterfester Asphaltbekleidungen für Straßen, Fußböden usw.	Dem Stampfasphalt wird vor der Auftragung Bleiglätte und Glyzerin beigemengt.
160 731	6. 3. 03	22 h 7	Dr. C. G. [illegible] Wilfner	Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer und Teerölen.	Zur Pechbildung wird die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure benutzt. Teer oder Teeröle werden mit der Säure versetzt und erhitzt, bis alle flüchtigen Stoffe soweit abdestilliert sind, daß die rückständige Masse die Eigenschaften des Peches angenommen hat.

Digitized by Google

Patent-nummer	Datum	Klasse	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe des Patents
170 912	2. 3. 05	[illegible]	M. W[illegible]	Verfahren zur Herstellung von Pech aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure	Das mit Schwefelsäure in der Hitze behandelte Ausgangsmaterial (Teer oder Teeröle) wird mit überhitztem, gespanntem Wasserdampf behandelt, bis ein praktisch schwefelfreier, neutraler Rückstand hinterbleibt, der mit den durch den Wasserdampf abgetriebenen leichten Kohlenwasserstoffen verschmolzen wird.
223 308	14. 1. 09	[illegible]	Dr. E. Wirth	Verfahren zur Herstellung eines zu Straßenbauzwecken geeigneten Teerproduktes.	Steinkohlenteerpech wird mit mehr als [illegible] der [illegible] Steinkohlenteer [illegible] in der Kälte [illegible] hochschmelzenden, ganz oder teilweise von Ölen befreiten Produkten versetzt.
225 911	03. 6. 07	[illegible]	A. F. Malchow, Leopoldshaller Dachpappen-, Holzzement- und Teerproduktenfabrik	Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Weichpechs ohne Herabsetzung des Siedepunktes und der Elastizität unter Zusatz von Schwefel.	Weichpech und Schwefel werden in einer beginnenden Destillation erhitzt, oder es wird dem Weichpech Schwefel in Dampfform eingeführt, oder zugleich damit Luft.
236 418	11. 7. 07	[illegible]	[illegible]	Verfahren zur Herstellung eines Straßen-, Bürgersteig- oder Fußbodenbelages.	Zwei gleiche Teile von Zement und Sand werden miteinander gemischt, angefeuchtet und nach 24 Stunden mit Holzteer [illegible] in der Menge des Sandes oder Zementes versetzt.
236 339	11. 3. 10	[illegible]	[illegible], Pingani & Cie	Material zum Pflastern und Belegen von Straßen.	Aus einem bei etwa 160° hergestellten Gemisch von Pech (Steinkohlenpech) oder [illegible] Schwefel und pulverisiertem Ton oder Schiefer werden beim Gebrauch auf 250 bis 300° C zu erhitzende Blöcke hergestellt.

Außer dem vorstehend erörterten Verwertungsgebiet der künstlichen Peche für Straßenbauzwecke etc. gehören jenen Produkten noch folgende weitere Gebiete an, auf denen ebenso wie die Naturasphalte auch künstlich hergestellte Peche die gleiche Anwendung finden können. So werden denn vor allem das wichtigste und am meisten produzierte Pech, das Steinkohlenteerpech, vorteilhaft zur Brikettfabrikation benutzt, ferner zur Herstellung von Lacken, Firnissen, Kitten, Klebe- und Dichtungsmassen, besonders aber von Kabelisoliermassen und für andere elektrotechnische Zwecke in erheblichen Mengen.

Wegen ihrer Indifferenz gegen schwächere Säuren und Alkalien und andere Agentien sind die Peche und Asphalte als Bestandteile von Lacken und Anstrichmitteln sehr geschätzt. Für viele Imprägnierungszwecke, z. B. für Dachpappe und Mauerwerk, wird der sogenannte präparierte Teer durch Auflösen von ungefähr 60 Teilen Pech (Steinkohlenteerpech) in 30—40 Teilen schwerem Steinkohlenteeröl (Kreosotöl) hergestellt. Als Zusätze werden zuweilen noch Harz, Naturasphalt, Holzteer, Harzöl, Firnis, Kaolin, Schiefermehl, Schlemmkreide und ähnliche Stoffe benutzt. Ein zum Anstreichen von Dachflächen empfohlenes Material ist auch das nach D. R. P. 81729 der Firma A. Motard & Co. gewonnene „Motard'sche Pechgemisch". Es wird durch Oxydation der Rückstände von der Fettdestillation (Stearinpech) mit 4—12% Schwefelsäure oder Salpetersäure bei 240—2[illegible]0° C hergestellt.

Von Wichtigkeit sind die Asphaltlacke, die im wesentlichen aus Auflösungen von Steinkohlenteerpech oder präpariertem Teer in Terpentinöl, Benzol, Schwerölen und anderen Lösungsmitteln unter Zusatz von Leinölfirnis, auch von Harz, bestehen. Derartige Lacke sollen ziemlich rasch trocknen, genügende Härte erlangen sowie glänzende und glatte Oberflächen liefern.

Zum Verkleben von Dachpappe und Asbestersatz[illegible] Stoffen an Pappdächern, zum Abdichten bei Tunnelbauten usw. dienen besondere Klebemassen und Kitte, die außer großer Zähigkeit und Klebkraft auch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen dauernde Bestrahlung durch die Sonne besitzen sollen. Das älteste für jene Zwecke geeignete Produkt ist der von K. S. Häusler 1839 erfundene sogenannte Holzzement. Das ursprünglich zum Verpichen von Fässern, später erst zur Herstellung von Dachflächen benutzte Erzeugnis bestand anfangs aus einem Gemisch von Steinkohlenteer, Asphalt und Schwefel. Heutzutage wird dieses Produkt auch durch Verkochen von Steinkohlenteerpech mit Kolophonium und Anthracenöl, in welchem Schwefel gelöst ist, gewonnen.

Zum Verkitten von [illegible] dient eine Masse, die kältebeständig, elastisch und nicht spröde sein soll. Eine solche besteht z. B. aus einer Mischung von Weichpech mit feingemahlenem Löß oder Mergel. Zum Ausgießen und Verkitten von Muffen an Kanalisationsröhren verwendet man mittelhartes Steinkohlenteerpech, präparierten Teer und Mergelpulver. Gemische von Steinkohlenteer-Mittelpech mit [illegible] finden als [illegible] Belagmassen für Keller-, Fabrikfußböden usw. vielfach Verwendung.

Eine hervorragende Verwendung spielen die künstlichen Peche bei der Herstellung von Isoliermaterialien für die Elektrotechnik, da sie gleich den natürlichen Asphalten ein ausgezeichnetes Isoliervermögen besitzen. Auf die Erzeugung derartiger Massen mit Hilfe von künstlichen Pechen sind zahlreiche Patente genommen worden. Außer den verschiedenen Pecharten, wie diese besonders Stearinpech, Petroleumpech und Montanpech bevorzugt sind, kommen in derartigen Isoliergemischen auch verschiedene Harze, fette Öle, Harzöl, Paraffin, Ceresin, Ozokerit, Kautschuk und Guttapercha vor. Einzelne Massen besitzen in ihren Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit den letzteren Produkten und werden daher auch als Ersatzmittel für jene empfohlen.

Einige Pecharten dienen auch zur Herstellung von besonderen technischen Pechprodukten, die unter dem Namen Schusterpech (Mischungen von dunklem Kolophonium, Teer, Harzpech und Holzteerpech), ferner Wagenpeche oder Wagenfette (Mischungen von Harzpech, Holzteerpech und schwerem Harzöl), Bürstenpech (aus Harzpech, venezian. Terpentin, Harzöl unter Zusatz von Farbstoffen: Chromgelb, Kreide, Berliner Blau, Englischrot oder Ruß in flachen gußeisernen mit Rührwerk versehenen Kesseln hergestellt) oder Brauerpech bekannt sind. Letzteres Produkt muß neben guter Klebkraft vor allem, da es zum Auspichen von Bierfässern dient, frei von Stoffen sein, welche dem Biere einen üblen Geschmack erteilen können. Seine Herstellung erfolgt durch Zusammenschmelzen meist von hellem Harzpech mit Harzöl mit einem Zusatz von Ocker oder Englischrot als Farbstoffen in mit Dampfheizung versehenen kupfernen Gefäßen bei möglichst niedrigen Temperaturen. Nach dem J. Th. [illegible] erteilten D. R. P. 12811 besteht ein geschmackloses Brauerpech aus

Digitized by Google

einer Mischung von Kolophonium mit Palmöl, Mohnöl, oder einem anderen geschmacklosen fetten Oel auf 90 Teile Kolophonium müssen etwa 10 Teile fetter Oel zur Verwendung kommen. Ein weiteres Patent auf die Herstellung von Brauerpech, D. R. P. 203795, erteilt der Deutschen Konservierungs-Gesellschaft für Nahrungs- und Genußmittel m. b. H. in Berlin. Es werden danach Harz (z. B. 50 Teile) Paraffin (38 Teile) und kautschukartig verdicktes Leinöl (12 Teile) miteinander verschmolzen.

Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzstoffe.

Nach der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin. (Schluß.)

Roh-„Kerit“ ist das Material benannt worden, das aus Kohlenteer, Asphalt, Leinöl und Schwefel nach der Erfindung von **William R. Brixey** (amerikanische Patente Nr. 714858 und 716851) erzeugt wird. Aus diesem erhält man durch Mischen mit Kautschuk und folgende Vulkanisation den eigentlichen „Kerit“ (amerikanisches Patent Nr. 714859).

Harz wird nach dem Vorschlage von **E. W. Strain in Philadelphia** destilliert und das Destillat mit Leinöl, Teer und einer Kautschuklösung vermischt; es gelingt auf diese Weise einen brauchbaren Gummiersatz zu schaffen (amerikanisches Patent Nr. 783710).

Das sogen. Java-Olivenöl (fettes Öl einer Sterculiacee) verarbeitet **Dr. Konrad Wedemeyer in Bremen** dadurch auf einen gummiartigen Körper, daß er das Öl zuerst schnell auf etwa 200° C hierauf langsam auf 140—150° C erhitzt. Sobald dann eine Selbsterhitzung des Öles eintritt, so kühlt man es rasch ab, so daß die Temperatur der ganzen Masse 360° C nicht übersteigen kann. Dabei resultiert ein gummiartiger Produkt, das direkt mit Kautschuk verwalzt werden kann (D. R.-Patent Nr. 211043, französisches Patent Nr. 395733).

Durch Vermischen von aus Bäumen der Xanthorrhoeafamilie gewonnenen Harzen mit einem trocknenden pflanzlichen Öl wie Leinöl kann nach **Roger William Wallace in London** und **Georges Reynaud in Paris** ein dem natürlichen Kautschuk ähnliches Material hergestellt werden. Zu diesem Zwecke werden die Harze pulverisiert und hierauf einem auf über 200° C erhitzten, aus pflanzlichem Öl bestehenden Bade zugesetzt (österr. Patent Nr. 41501, französisches Patent Nr. 395115, britische Patente Nr. 27688/1908 und Nr. 3571/1908).

Als Gummiersatz soll sich dar von **Dr. Richard Kürten in Frankfurt a. O.** durch Kochen von Ölsäure oder einer ungesättigten Fettsäure mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd bei Gegenwart von Wasser und unter ständigem Umrühren erhaltene Produkt eignen (D. R.-Patent Nr. 190817). Dem Produkt kann auch noch Kautschuk oder Asbest zugemischt werden.

Ton, Schwefel und Öl werden nach **Robert D. Powers in New York** erhitzt und geben dabei eine feste, zusammenhängende und wasserabstoßende Masse (amerikanisches Patent Nr. 945800).

Ein Gemisch von Holz- und Harzöl unterwirft **von der Burg** (französisches Patent Nr. 419786, britisches Patent Nr. 16758/1910) einer Erhitzung auf 160°; es resultiert ein Kautschukersatz.

Die **Rütgerswerke Akt.-Ges. in Berlin** verleibt erhitzten geschwefelten Ölmassen gegen Ende ihrer Oxydation und Schwefelung Naphthalin ein, bringt auf diese Weise die Reaktion (durch das kalte Naphthalin) zum Stillstand und erzielt dadurch elastisch-plastische Massen, die beim Wiedererhitzen fast ohne Zersetzung schmelzbar sind und beim Erkalten wieder erstarren (D. R.-Patent Nr. 124040, französisches Patent Nr. 391669, britisches Patent Nr. 14859/1908). Die genannte Firma mischt auch Naphthalin und seine Derivate mit Kautschuk, Balata usw. (französisches Patent Nr. 393186).

Kohlehydrate (Zucker) werden in einem vegetabilischen Öl über 200° C erhitzt und man erhält so eine plastische elastische Masse, die sich vulkanisieren läßt (**Roger William Wallace** und **Georges Reynaud**, französisches Patent Nr. 395114).

Paul Orange gewinnt Stengel für künstliche Blumen (Blüten) aus vegetabilischen Ölen, deren Fettsäuren man benzoyliert hat, unter Zusatz von sulfurierten Ölen (französisches Patent Nr. 413110).

Georges Reynaud unterwirft Terpentinöl oder ein ähnliches Öl der Einwirkung verdünnter, dann konzentrierter Schwefelsäure und dann der einigen von Salzsäure (französisches Patent Nr. 419860).

Dr. Fritz Gossel in Sterkheim (Oberhessen) und **Dr. Arthur Sauer in Zwingenberg (Hessen)** empfehlen die Herstellung eines Kautschukersatzes aus Sojabohnenöl (dem Preßerzeugnis der in China, Japan usw. heimischen Sojabohne). Dieses Öl wird eventuell im Gemisch mit einem anderen Öl bei 75—100° C mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,14—1,40 und dann mit Alkali behandelt. Eventuell läßt man die letztere Behandlung unter Druck bei 75—100° C vor sich gehen. Will man aus dem so erhaltenen Produkt hartgummiähnliche Massen erzielen, so erhitzt man ersteres nach dem Vermischen mit Schwefel auf höhere Temperatur (D. R.-Patent Nr. 226587).

Weiterhin sehen wir, daß auch Bitumen, Teer, Teeröle, Peche und Asphalt auf Kautschuksurrogate verarbeitet worden sind.

James de Selding Brown in Philadelphia erhitzt Bitumen unter Druck in Gegenwart von Schwefel und fügt dem Gemisch event. Bleichlorid und Kampfergummi bei (amerikanisches Patent Nr. 499354).

Ebonitähnliches Material ist erhältlich, wenn Asbestfasern und Schwefel mit Harz, Asphalt, Ton, Kieselgur u. dgl. gemischt werden und das Gemisch vulkanisiert wird (**Friedrich Adolph Max Kaempf in Lassan**, britisches Patent Nr. 14227/1899).

Ebonitähnlich soll ferner auch das Produkt sein, das der genannte Erfinder (D. R. P. Nr. 109499, österr. Patent Nr. 1947) durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Harzen, Asphalten usw. mit mineralischen Produkten (wie China Clay, Kaolin) und dergleichen und Schwefel und Mischen der erkalteten und gemahlenen Schmelze mit Asbest erhält.

Ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs (Kohlenteer) mit Borsäure behandelt **Daniel Henri Dupont Franklin in New York** mit Sauerstoff zwecks Erzielung von Kautschukersatzstoffen (amerikanische Patente Nr. 746688 und 746689).

Adolf Gentsch in Wien gewinnt einen Guttaperchaersatz aus Wachsen von hohem Schmelz-

punkt (event. im Gemisch mit verdickten Ölen), indem er diese durch Umschmelzen von dem anhaftenden Wasser und sonstigen Verunreinigungen befreit und mit Kautschuk unter langsamer bis auf 200° C gesteigerter Temperatur verknetet (D. R. Patent Nr. 216002, britisches Patent Nr. 15255/1899, österr. Patent Nr. 1805).

Später hat die Firma Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges. in Mülheim a. Rh. dieses Verfahren dahin abgeändert, daß sie an Stelle der Wachse Harze, Asphalt, Teer oder Pech, deren Schmelzpunkt oder Zähflüssigkeit durch Eintragen von Wasser mit oder ohne Zusatz von Salzen in die auf mehr als 100° C erhitzten Materialien erhöht wurde, verwendete (D. R. Patent Nr. 141260, österr. Patent Nr. 9703, britisches Patent Nr. 24590/1901).

Als billigen Ersatz für Hartgummi u. dgl. hat Willibald Gelinek in Bunouberg (Böhmen) eine Masse empfohlen, die man durch Mischen einer aus Steinkohlenteer, Kolophonium, Asbest, Kaolin, Infusorienerde und Kalk gebildeten Imprägnierungsmasse mit Faserstoffen (Zellulose, Holzmehl, Spinnabfälle) und heißes Pressen der so gewonnenen knetbaren Masse unter hohem Druck erzeugt (D. R. Patent Nr. 129759, österr. Patent Nr. 6443, amerikanisches Patent Nr. 662929).

Setzt man mit einer Säure, wie Borsäure, Jodwasserstoffsäure, Phosphorsäure u. dgl. gemischten Teer einem oxydierenden Gasstrom aus, nachdem man ihn vorher behufs Einleitung einer Gärung mit einem aus reinem Kautschuk gewonnenen Ferment besetzt hat, bei 60° C aus, so resultiert eine kautschukähnliche Masse (Louis Larose Auguste Ingnin und Jules François Georges de Rouzay de Sales in Paris, österr. Patent Nr. 18585, französisches Patent Nr. 334833).

M. Jasset bringt ein Gemisch von (100 Teilen) Teeröl und (25 Teilen) Borsäure zum Kochen, verbrennt die sich entwickelnden Gase, bis die Flamme grün gefärbt ist, löscht hierauf die Flamme und gibt das Gemisch alsdann in einen Behälter, in dem es auf 60° C erhitzt und der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wird. Nach einiger Zeit ist die Masse viskos geworden, worauf man sie auf dem Wasserbade trocknet. An Stelle des Teeröles können auch andere Kohlenwasserstoffe enthaltende Flüssigkeiten (Terpentinöl, Mineralöl) und an Stelle der Borsäure Phosphorsäure oder Jodwasserstoff hierbei Verwendung finden. Auf dem beschriebenen Wege soll sich synthetischer Kautschuk (C[illegible] H[illegible]) bilden (französisches Patent Nr. 327959, britisches Patent Nr. 14011/1903).

Pech und Harzöl mischen P. C. Rolli, H. Mayer und L. Tech in New York (britisches Patent Nr. 23603/1900).

Hitze-, säure- und wasserbeständig und geeignet für Isolationszwecke ist das von Robert Müller in München aus Asbest, Quarz, Ton oder dgl. und Teer oder Pech nebst einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (Benzol oder dgl.) hergestellte Material (britisches Patent Nr. 18989/1904).

Weiterhin gewinnt Pierre Lanolleaga in Lyon einen Hartgummiersatz durch Erhitzen einer Mischung von Stearinteer mit Ceresin oder Ozokerit, event. unter Zusatz von Füllmitteln mit Pikrinsäure unter beständigem Rühren, Walzen der Masse und nochmalige Erhitzung (D. R. Patent Nr. 168048). Die darnach erhältliche Masse ist gegen Chemikalien beständig, kann mit Füll- und Farbstoffen innig vermengt werden und läßt sich, wie oben angedeutet, zu dünnen Platten formen. Letztere werden in der Wärme vollständig weich, ohne zu kleben, und lassen sich infolgedessen fest auf Metalle, Stein, Holz usw. auftragen.

Mischt man geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Pech und Füllmittel mit Stärke, die mit Erdalkalichloriden vorbehandelt wurde, so entstehen gummiähnliche Massen (Ludwig Grote in London, D. R. Patent Nr. 215682).

Hartgummiähnliche Massen gewinnen Curt Heinrichsdorff in Berlin und Rudolf Zimpel in Groß-Lichterfelde Ost bei Berlin aus Harzen, Wachsarten, Füllkörpern und Holzpech (D. R. Patent Nr. 219305).

Ebenfalls eine isolierend wirkende Masse erhält neuerdings H. von der Heide in Datteln (Westf.) durch Mischen von Pech mit schweren Teerölen, Emulgieren des Gemisches mit einer Alkalilösung und Oxydieren der Emulsion mit einer anorganischen Säure (amerikanisches Patent Nr. 903287).

Endlich stellt Francis J. Conboy in Auburn (New York) aus Asbest, Teer oder Pech, Baumwolle oder dgl. und Carnauba-Wachs ein zur Herstellung von Isolierkörpern geeignetes Material her (amerikanisches Patent Nr. 939982).

Weiterhin haben auch der Leim, die Gelatine und ähnliche Substanzen auf dem Gebiete der Herstellung von Kautschukersatzstoffen eine Rolle gespielt.

Mit „Christia" ist der Kautschuk- oder Guttaperchaersatz bezeichnet worden, den Thomas Charaty in London durch Tränken einer oder mehrerer Lagen von Fasern mit Leim oder dgl. und Behandeln des dadurch erhaltenen Produktes mit einer Chromverbindung und einem Reduktionsmittel gewann (britisches Patent Nr. 12230/1890).

Hier ist auch der Herstellung der Stielen (künstliche Stengel) für Blumen, die die Eigenschaften des Gummis zeigen, zu gedenken, die Friedrich Bernhard Henke in Zittau i. S. aus einer aus Leim, Glyzerin, Permanentweiß, Wasser und Kaliumbichromat erzeugte (D. R. Patent Nr. 67657).

Durch Fällen von Gelatine mit Tannin erzielte William Rickard Eopin Preston einen Kautschuk- oder Guttaperchaersatz (britisches Patent Nr. 22334/1891).

Kautschukähnlich sind ferner die Massen, die resultieren, wenn man Gemische von Glyzerin, Gelatine, event. Leinöl, Trioxymethylen u. dgl. und Superoxyden herstellt (Benjamin Souton, D. R. Patent Nr. 200952, britisches Patent Nr. 27616/1908, französische Patente Nr. 378485 und 385019, Zusatzpatent Nr. 7761).

Julius Ohm in Dortmund kombinierte zu dem gleichen Zwecke Gelatine, Leim, Chromat und flockigen Graphit (britisches Patent Nr. 15543/1907, österr. Patent Nr. 39351). Die gleichen Stoffe neben Schwefel enthält die von Max Schluß in Bredeney b. Essen hergestellte Masse (amerikanisches Patent Nr. 960216).

Leim oder Gelatine, lösliche Aluminiumsalze und Härtungsmittel enthalten die kautschukähnlichen Massen von Ferdinand Baron zu Aichelburg in Villach III (britisches Patent Nr. 4904/1910, französisches Patent Nr. 415542). Leim, Kreosot und ein Härtungsmittel verwenden William Henry Perkin und Whipp Brothers & Tod Limited (britisches Patent Nr. 23031/1907).

The Commercial Products Company Limited in London läßt wasserfreien Formaldehyd auf in Phenol (und event. wasserfreiem Glyzerin) gelösten Leim einwirken (britisches Patent Nr. 4154/1909, österr. Patent Nr. 45594).

Digitized by Google

Analog ist ein Verfahren von Ludwig Beren in Crefeld (amerikan. Patent Nr. 952724).

Ebenfalls ein Kautschukersatz entsteht, wenn einer aus Leim, Glyzerin und Chromsalzen bestehenden Grundmasse Bleipflaster sowie event. noch mittels Säuren pergamentierte Pflanzenfasern, Tragant, Gummiharze, Pflanzenbalsame oder Wasserglas zugemischt werden (Rudolf Neufeld in Wien, D. R.-Patent Nr. 201016, britisches Patent Nr. 22382/1907, französisches Patent Nr. 376500). Sehr ähnlich ist das Verfahren Arthur Adlers in Wien (amerikanisches Patent Nr. 897334).

Eigenartig ist das Verfahren Neufelds (D. R.-Patent Nr. 201131, britisches Patent Nr. 8076/1907, französisches Patent Nr. 390183), das darin besteht, dünne, der Form des herzustellenden Körpers angepaßte Schichten aus Chromleimmassen herzustellen unter Einlegung von Zwischenlagen von Licht reflektierenden Schichten.

Zelluloid und Leim sind die Hauptbestandteile des von Isidor Kitsee in Philadelphia auf einen Kautschukersatz verarbeiteten Gemisches (amerikanisches Patent Nr. 651364).

Aus Leim (Gelatine), Glyzerin und Ichthyol oder Ichthyolverbindungen gewinnt Julius Deborde in Berlin kautschukähnliche Produkte (D. R.-Patent Nr. 107376, britische Patente Nr. 7745 und 20044/1898). Das Verfahren wird so durchgeführt, daß man der Schmelze aus Leim (Gelatine) und Glyzerin Ichthyol, Ichthyolsulfosäure oder Ammonsulfoichthyolat zusetzt.

Gelatine, Leim oder dgl. und event. Pech werden mit Alkali und Säure und endlich mit einem durch Naphtha oder dgl. verdünnten Mineralöl oder einem vegetabilischen Öl auf Kautschukersatzstoffe verarbeitet (L. H. Jacobs, Th. G. Jacobs und Ch. Stephen Brockwell in Islington, britisches Patent Nr. 24966/1904).

Zacharias Olsson setzt zu Gemischen von gelatinösen, hygroskopischen Substanzen, Chromaten Farbstoffe solcher Nuancen, die den durch das Licht hervorgerufenen Oxydationsprozeß verlangsamen (französisches Patent Nr. 369719, britisches Patent Nr. 20404/1906).

Aus Glyzerin, Leim, Gelatine (Zucker) und Chromsäure oder ihren Salzen gewinnt Lucien Roland in Paris eine elastische, kautschukähnliche Masse (amerikanisches Patent Nr. 841839, britische Patente Nr. 10704/1906, 26431 und 26446/1907, österr. Patent Nr. 29841, französisches Patent Nr. 364075 und Zusatzpatent Nr. 7746).

Gelatinöse tierische Stoffe mischt A. G. Imig mit Öl, Wasser, Natriumstannat und Kaliumbichromat (französisches Patent Nr. 389315).

Aus Leim, Melasse, Glyzerin und Teer stellt William Hamilton Brownlow in Brookville (Canada) eine Kautschukersatzmasse dar, indem er die genannten Stoffe mischt und durch Dampf oder heißes Wasser erhitzt (D. R.-Patent Nr. 202849, britisches Patent Nr. 2065/1907, französisches Patent Nr. 374468, amerikanisches Patent Nr. 869618).

Gustav Lück in Wien schlägt zur Erzeugung eines Radiermittels vor, Leim, Glaspulver und Schwerspat zu einem Brei zu verrühren und letzteren auf einem Walzwerk innig mit Faktis zu vermischen (D. R.-Patent Nr. 201965). Man trocknet die dabei entstehende Masse und bringt sie dann in eine auf etwa 120° C erwärmte Presse, um sie zu formen.

Knorpel- oder Karagheenmoos wird nach der Erfindung von Karl Mann und Paul Burmeister in Berlin mit Wasser erhitzt, die erhaltene Lösung filtriert, mit Kalk versetzt, von neuem erhitzt, mit Sirup, Glyzerin und wenig Nußöl versetzt und die Masse erkalten gelassen (D. R.-Patent Nr. 221132). Es entsteht ein für die verschiedensten Zwecke brauchbarer Kunstgummi.

Zum Schluß seien diejenigen Verfahren aufgezählt, die sich verschiedener anderer als der bisher genannten Stoffe bedienen, um ebenfalls die Erzeugung von Kautschukersatzstoffen anzustreben.

Kartoffelmehlabfälle verarbeiten durch Waschen, Bleichen, Trocknen und Formen Pieter Wiechers Wierdsma und Johannes Kuipers in Leeuwarden in Holland auf einen Vulkanitersatz (amerikanisches Patent Nr. 583279).

Aus pulverisiertem Torf, Harzöl und Amylacetat will Salomon Hermann in New York künstliche Guttapercha herstellen (amerikan. Patent Nr. 663572).

The Kuma Company Limited in London behandelt vegetabilische Fasern aus den Rückständen der Stärke- und Zuckerfabrikation sowie der Branntweinbetriebe usw. mit stark alkalischen Harzseifen unter Zusatz von Catechu und schlägt die dadurch erzeugten harzartigen Produkte mittels Bleiazetat, Alaun oder dgl. nieder (D. R.-Patent Nr. 112301).

Philipp Arthur Newton in London empfiehlt, ein Gemisch von Nitrozellulose, Hydronitrozellulose oder Oxynitrozellulose mit einem nichtflüchtigen Lösungsmittel (Nitrotoluol usw.) zu mischen (britisches Patent Nr. 20234/1893).

Phenol, Formaldehyd und Glyzerin verarbeitet Emile Henri Fayolle auf Kautschuk- und Guttaperchaersatzstoffe (französische Patente Nr. 335584 und 341073 sowie Zusatzpatent Nr. 2485).

Ebonit- und Kautschukersatz erhält Conrad Claessen durch Gelatinieren von Nitrozellulose mit tetrasubstituierten oder sulfurierten und event. chlorierten Harnstoffen (französisches Patent Nr. 389797).

Mehrbasische Säuren (wie Bernsteinsäure) geben mit Glyzerin erhitzt nach Leon Gingaot in Paris (britisches Patent Nr. 4747/1908) Kautschukersatzstoffe.

Sowohl als Ersatzmittel als auch als Füllmittel für Kautschuk sind endlich die Massen brauchbar, die Nicolas Chercheffsky in Paris aus Metallnaphthenaten oder den Derivaten der Naphthensäuren erzeugt (D. R.-Patent Nr. 228858). Zu diesem Zwecke mischt er die Metallnaphthenate oder die Metallsalze der Substitutions- und Additionsprodukte der Naphthensäuren allein oder im Gemisch mit Naphthensäureglyzeriden oder Naphthensäuren mit natürlichem oder vulkanisiertem Kautschuk. Eventuell setzt er derartigen Gemischen noch Harz zu oder ersetzt die Naphthensäureglyzeride oder Naphthensäuren durch Mineralöle oder Öle anderer beliebiger Herkunft (Harzöl, Leinöl usw.) oder endlich auch freie Fettsäuren.

Digitized by Google

Referate

Fl[illegible] E. J., Regenerieren und anderweitige Verwertung von vulkanisierten Kautschukabfällen. [illegible] Jahrg. [illegible] (Schluß.)

England (seit 1890).

Nr	[illegible] Jahre	Patentinhaber	Kurze Inhaltsangabe
[illegible] 069	18[illegible]	Mitchell	
10 628	[illegible]2	B. Lonness	
27 474	[illegible]894	Sefton	
6 [illegible]43	[illegible]	Hehnerling	
[illegible]	[illegible]894	Theilgaard	
10 1[illegible] 11 821 10 12[illegible]	1896	Theilgaard	
4 [illegible]	1901	Duwes	
11 149	1901	S. E. [illegible]	Das zerschnittene Material wird unter mäßigem Druck mit Naphtha, Benzin, Terpentinöl und anderen Lösungsmitteln für Schwefel erhitzt.
4 468	190[illegible]	Price	
3 854	1902	Zühl	
8 084	19[illegible]	Chautard und Kessler	
[illegible]	1904	Theilgaard	
23 114	1902	Theilgaard	
3 491	1904	Petersen	
4 471	1904	Robinson Broth. Ltd. u. A. L. Clift	Die Abfälle werden mit Pyridin oder ähnlichen Basen behandelt und diese durch Binden an eine Säure von der Kautschuklösung getrennt.
1[illegible]95	[illegible]	Karavodine	
15 431	1904	Kittel	
[illegible] 513	1904	Price	
1[illegible]3	1905	G[illegible]	Behandlung der vulkanisierten Abfälle mit Schwefelsäure.
2 654	1905	Steenstrup u. A. S. Gummi-Regenerations-Sozietät (System Reven Steenstrup)	
4 578	1904	H. F. Gregory u. T. M. Thom	Der vulkanisierte Abfall wird mit verdünnter Salzsäure, darauf mit verdünnter Aetznatronlauge behandelt. Der Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und mit einem Gemisch aus Anilin und Naphtha auf dem Dampfbade erhitzt.
14 881	1905	Alexander	
22 504	1905	Kösner	
5 486	1906	Société Michelin & Co.	
11 444	1906	Gare	
13 [illegible]	1906	Könemann	
15 826	1906	Könemann	
45 [illegible]	1906	Produits Chimiques de Croissy (J. Bader & Co.)	
24 969	1906	Gentsch	
24 970	1906	Gentsch	
25 [illegible]35	1906	Alexander	
2 [illegible]84	190[illegible]	[illegible]nsmore	
4 261	1907	West	Der fein verteilte Abfall wird zunächst mit Aceton extrahiert, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Halogenderivaten aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt. Die teigige Masse wird in Formen gepreßt.
[illegible]14	[illegible]	Rousseville	
15 416	190[illegible]	[illegible]are	
[illegible] 159	[illegible]	Immisch	
24 365	190[illegible]	Immisch	
3 [illegible]	1908	Gare	
1 651	1908	Immisch	
3 660	1908	Immisch	
4 494	1908	Gare	
[illegible]	1908	[illegible]asler Chem. Fabrik	
13 599	1908	Hyatt and Penn	
14 [illegible]	1908	B[illegible]	
14 118	1908	Austerweil	
14 627 26 641	1908 1908	R. Hutchinson, R. Milne und A. Hutchinson	
[illegible]	1908	Capelle	
4 114	1909	Markus	Das Altmaterial wird in Form dünner Streifen und Platten unter Druck allmählich in Formen erhitzt. Die Temperatur ist dabei höher als bei der Vulkanisation.
22 222	1909	Van Oosterzee	
12 [illegible]	1909	Van Oosterzee	
29 1[illegible]	1909	C. Dreyfus, A. Friedl. Bantley und The Clayton Aniline Co. Ltd.	Der zerkleinerte Altkautschuk wird mit 10%iger Schwefelsäure, dann mit 10%iger Natronlauge behandelt. Hierauf wird er gewaschen, getrocknet, mit der 3—5fachen Menge Anilin gemischt und auf 140 bis 110° erhitzt.
4[illegible]	1910	Be[illegible]hlatt	
[illegible]	1[illegible]	Bi[illegible]hlatt	

Frankreich (seit 1890).

Nr	Datum	Patentinhaber	Kurze Inhaltsangabe
214 569	1. 1. 1891	Gomess	
120 520	30. 3. 1892	Raymond	
262 1[illegible]	14. 11. 1894	Sefton	
273 901	10. 1. 1898	Dtsch. Gummi-Gesellschaft G. m. b. H.	
274 175	22. 3. 1898	Clark	
278 836	16. 4. 1898	de Laqueuille	Das Altkautschukpulver wird zunächst mit Aetzalkalilauge, dann mit Teeröl, Terpentinöl oder Harzöl behandelt. Hierauf wird das Ungelöste abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wieder gelöst und aus der Lösung der Schwefel durch Elektrolyse entfernt. Der Kautschuk wird durch Abkühlung der Lösung unter 0° C abgeschieden.
281 429	4. 4. 1898	Theilgaard	
289 2[illegible]	16. 8. 1899	Cassimann	
289 [illegible]	29. 5. 1899	Marks	
284 426 289 428	31. 5. 1899	Theilgaard	
313 [illegible]	23. 8. 1901	Kessler	
313 293	26. 8. 1901	Duwes	Zum Entschwefeln dient eine Aetzkalilösung, mit welcher die Gummiabfälle gekocht werden.
317 293	26. 12. 1901	Chautard und Kessler	
318 500	11. 2. 1902	Price	
326 403	17. 11. 1902	Theilgaard	
338 640	10. 1[illegible]. 1903 u. Zus.-P. v. 18. 4. 1904	M. [illegible]	Behandlung der Kautschukabfälle mit einem Lösungsmittel, Trennen vom Ungelösten, Verdampfen der Lösung unter vermindertem Druck. Hierauf Behandlung des Rückstandes mit kochendem Aceton und dann mit alkoholischer Natronlauge, oder auch nur mit Amylalkohol.
338 445	28. 1. 1903	V. de Karavodine	
344 734	9. [illegible] 1904	Kittel	

Digitized by Google

Nr.	Datum	Patentinhaber	Kurze Inhaltsangabe
344 793	6. 8. 190d	Price	
351 d1d	d6. 2. d900	A. S. Gummi-Regenerations-societet (Syst. Kesen Steenstrup) Robinson Broth Ltd und G. A. L. Cohn	
355 d17	7. 6. 1900	Germain	Zu der durch bekannte Mittel erhaltenen Kautschuklösung wird eine Aceton-Nitrocellulose-Lösung gesetzt.
357 236	29. 8. 1900	Neilson	Das Altkautschukpulver wird mit einer Lösung von rohem Paragummi vermischt.
357 765	d2. 8. d906	A. Dasaulle	
358 h12	26. 9. 1900	Alexander	
358 635	16. 10. 190d	Körner	
361 300	30. 3. 1900	Société Michelin & Co.	
360 144	2. 6. d906	Könemann	Die Kautschukabfälle werden mit Terpineol bei etwa 100 bis 150° C dispergiert. Hierauf wird die Lösung mit dem dfachen Volumen Benzin durchgerührt und nach dem Absitzen dekantiert.
37d 51d	1d. 10. d900	Tixier	
370 h71			
370 h72	3. 10. 1906	Gentsch	
37d 847	9. 3. 1907	G. Bidron	Die Abfälle werden mit Natronlauge gekocht, gewaschen, getrocknet und mit Anilin im Autoklaven auf 180° C erhitzt.
37d 769	d1. 6. 1906		
37h h48	4. 6. 1907	Rouxville C. d'Authier de Rochefort und L. Sasse	Der Altkautschuk wird in ein Bad von geschmolzenem Metall (190 Teile Zinn + d Teile Wismut) getaucht und dann in „Mineralessenz“ gelöst.
378 3h1	4. 8. 1906 u. 1 u. 2 Zus.-P. = 2. u. 3. 6. 1d07	Rouxville	
378 601	21. 3. 1907 u. 1 Zus.-P. = 28. 3. 1907	Rousseille	
380 998	25. 1d. 1906		
381 hh9	26. 11. 1906	J. C. L. Guerry J. Dupont	Die vulkanisierten Abfälle werden mit Terpinhydrat erhitzt, das Gemisch mit Wasser ausgekocht und aus dem Rückstand mit Lösungsmitteln, z. B. Xylol, der Kautschuk ausgezogen.
383 569	1d. d. d907 u. 1. Zus.-P. = d9. 2. 1907	J. Dupont	
384 300	30. 11. 1907	Wunderlich	
387 632	28. 2. 1906	Basler Fabrik chem. Produkte	
388 d48	17. 3. d906	Austerweil	
390 637	3. 8. 1907	J. Basler & Co.	Kautschukabfälle werden mit Oxydationsmitteln gemischt und das Gemisch auf 150 bis 200° C erhitzt.
398 883	13. 12. 190h	G. Capelli	Der zerkleinerte Altgummi wird mit den Zersetzungsprodukten des Kautschuks oder ähnlicher Stoffe (Harze, Gummen und dergleichen) gemischt.
403 d46	26. 3. 190d	M. C. Clark	
404 d34	23. 4. 190d	P. D. Pann	
405 337	24. 4. 190d	Austerweil	
405 h78	3. 8. 1900	W. v. Oosterzee	Das Altkautschukpulver wird erst mit Alkalilösung gereinigt, dann mit 1d—30% eines Lösungsmittels (z. B. Leichtbenzin) gemischt und 3—4 Stunden lang auf 130 bis 140° C unter Druck erhitzt.

Nr.	Datum	Patentinhaber	Kurze Inhaltsangabe
407 1dd	16. 9. 1909	J. C. Bongrand	Das Altkautschukpulver wird mit Paraffinöl oder Fett auf 130—150° C bis zu völliger Lösung erhitzt und durch Einrühren von Schwermetallsalz (z. B. Bleiacetat) der Schwefel als Sulfid gefällt.
407 793	11. 10. 1909	L. Baschieri	
409 483	20. 11. 1909 u. Zs.-P. 12683 v. 20. 6. d1d	A. L. Chodorowski	
313 80d	1. d. 1910 u. Zs.-P. 1273d	C. P. Sary	
d1d 7d9	12. d. 1d1d	L. G. A. de Clercq	Gepulverter Altgummi wird bis zur Aufschwellung mit Terpentinöl erhitzt, später im Autoklaven mit überschüssigem, Naphthalin enthaltendem Terpentinöl derart, dass der Kautschuk aus d. Lösung abgeschieden wird.

Amerika (V. St.) seit 1898.

Nr.	Datum	Patentinhaber	Kurze Inhaltsangabe
601 991	22. 3. 189d	P. L. Clark	
627 68d	27. 6. 1899	G. Heinzerling	
635 141	17. 1d. 1899	A. H. Marks	
639 77d	12. 12. 1899	Theilgaard	
64[illegible]1d	6. 2. 1900	Theilgaard	
664 5dd	25. 12. 1900	L. Brimmer	
665 967	15. d. 1901	J. Murphy (A. Spadone)	Die vulkanisierten Abfälle werden gleichzeitig mit entschwefelnd und desoxydierend wirkenden Mitteln, z. B. Soda und Gallussäure, behandelt.
665 98d			
686 d1h	24. 12. 1901	G. E. Heyl-Dia	
693 1d1	11. 3. 1901	R. B. Price	
696 h13	1. d. 1902	O. F. J. Dewes	
69[illegible] 33h	8. d. 1901	Th. Hirner (The Manufactured Rubber Comp.)	
[illegible]63 ddd	14. d. 1900	R. B. Price	
774 7d7	8. 11. 190d	T. Petersen	
778 137	29. 11. 1900	W. A. Könemann	
801 ddd	3. 1h. 1900	A. P. Eves	Der Altkautschuk wird mit Nitrobenzol „oder dergleichen“ erhitzt und dann Bariumchlorid „oder dergleichen“ in die heiße Masse hineingearbeitet.
823 ddd	12. d. 1900	W. A. Könemann	
823 ddd			
830 ddd	2. 6. 1903	C. A. R. Steenstrup Aktieselskabet	
834 623	30. 10. 1906	W. A. Könemann	
830 d1d	23. 6. 1906	V. de Karavodine und E. Roux	
844 d77	12. 3. 1907	P. Alexander	
866 7dd	24. 9. 1907	A. Wheeler	Der von Gewebeteilen und anderen Fremdstoffen befreite Altkautschuk wird überhitztem Dampf ausgesetzt. Die plastisch gewordene Masse wird geformt und schnell abgekühlt.
866 7dd			
913 d1d	29. 4. 1900	E. Meyer	
921 1dd	31. h. 1900	L. Neilson	
922 31d	1h. 3. 1907	L. Rousseille	
924 1d1	8. d. 1904	W. Passmore	
924 117	d. d. 1900	A. Tixier	
934 408	1d. 10. 1906	E. Meyer	Der zerkleinerte Altgummi wird anfangs mit Flüssigkeiten, welche Kautschuk lösen, behandelt, dann unter hohem Druck der Einwirkung einer aus dem Kautschukharz hergestellten Harzseife bei hoher Temperatur ausgesetzt.
961 h11	16. 3. 1910	A. Gentsch	
963 09h	29. d. 1d1d	M. Körner	
961 3d8	1d. 6. 1d1d	G. Austerwell	
967 7d1	16. 6. 1d1d	Th. Gare	Das Altkautschukpulver wird zunächst in Formen kalt gepreßt, dann in den Formen unter Druck erhitzt.

Digitized by Google

Patent-Bericht.

Belagstoffe, Linoleum, Wachstuch.

(Patentklasse 8.)

Englisches Patent Nr. 27456 v. J. 1910. William Phillips Thompson in Liverpool. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum mit scharfkantigen Mustern. Über den Kasten 1 mit beweglichem Boden 2, in dem die Musterteile angeordnet sind, wird eine Preßplatte 3 gebracht, die eine Nadelplatte 4 trägt. Mittels der durch die Platte 3 hindurchtretenden Nadeln werden die obersten Teile aus dem Kasten 1 entnommen und sodann nach Anheben und Verschieben der Platten 3 und 4 seitwärts auf den auf der Preßplatte 5 befindlichen Unterlagstoff aufgedrückt. Hierauf wird die Platte 4 allein angehoben, so daß das Linoleum freigelassen wird, und endlich werden beide Platten zur Entnahme einer neuen Schicht zum Kasten 1 zurückbefördert. H

Französisches Patent Nr. 415004. Société Linoleumwerke Delmenhorst. Herstellung von Linoleum. Zur Herstellung von holzähnlichem Linoleum, das auch die Maserungen des Holzes aufweist, wird aus mehreren Lagen von Linoleummasse verschiedener Zusammensetzung ein Band hergestellt, der sodann quer zerschnitten wird. Die im Behälter 1 befindliche Masse enthält beispielsweise kleine Körner; sie wird zwischen Walzen 2 und 3 zu einer dünnen Platte ausgewalzt. Auf diese wird mittels Walzen 4 und 3 eine Schicht aufgedruckt aus einer Masse vom Behälter 6, die größere Stücke aufweist, und schließlich wird zwischen Walzen 6 und 3 eine dritte Masse 7 aufgewalzt, die verschieden gefärbte und gestaltete Körper enthält. H

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).

(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 240127 vom 24. 7. 1910. W. Hinrichs Nachf. in Hamburg. Vorrichtung zum Zerkleinern von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. Der mit Dampfmantel versehene Kessel a wird durch einen Deckel d abgeschlossen, der zweckmäßig an einer über Rollen geführten Kette e aufgehängt ist, die an ihrem freien Ende ein Ausgleichsgewicht trägt. In dem Kessel a ruhen in entsprechenden Lagern 3 nebeneinander angeordnete Achsen d, auf denen einzelne gegeneinander versetzte Gruppen von Messern e befestigt sind. Zwischen diesen wird der in die Vorrichtung eingebrachte Rohkautschuk unter Scherenwirkung zerschnitten. H

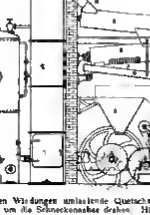
D. R.-Patent Nr. 240128 vom 21. 12. 1910. (Zusatz zum Patent 240127.) W. Hinrichs Nachf. in Hamburg. Vorrichtung zum Zerkleinern von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. Zwischen den Sieben (u) über den Auslaßöffnungen (b) und den Messern (e) sind Schutzplatten (v) angeordnet, die verhüten sollen, daß Kautschukteilchen gegen die Siebe gepreßt werden und diese verstopfen. H.

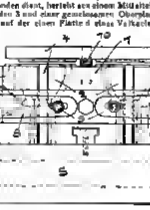
D. R.-Patent Nr. 239698 vom 28. 12. 1908. Ludwig Zießler in Murr, Württ. Verfahren zur Herstellung von Kunstholz. Getreidehülsen (insbesondere Spreu) enthalten zwei als besonders gute Kleber bekannte Stoffe, nämlich Eiweiß und Stärke, welch letztere weder bei Lumpen noch bei Holz oder Stroh zu finden sind. Diese Eiweiß- und Stärkestoffe werden nun dem Zellengewebe der Getreidehülsen entnommen bzw. dadurch aufgeschlossen, daß man die Fruchthülsen in an sich bekannter Weise durch Wasser, Dampf, Chemikalien usw. aufweicht. Wenn die Getreidehülsen aufgeschlossen sind, können sie auf verschiedene Weise verarbeitet werden; zweckmäßig werden sie auf hydraulischem Wege gepreßt, so daß sie in beliebige Form gebracht und für verschiedene Zwecke (hauptsächlich als Kunstholz für Herstellung von Riemenscheiben, Zahnrädern und anderen Gegenständen) nutzbar gemacht werden können. Als Fruchthülsen verwendet man nur Spreu, d. h. Getreidehülsen von Korn, Hafer, Gerste, Reis und anderen Arten, die natürlichen Eiweiß- und Stärkegehalt haben. H

D. R.-Patent Nr. 239434 vom 24. 8. 1910. Elaka & Co. G. m. b. H. in Zittau i. Sa. Vorrichtung zum Anrollen von Wulsten an die Ränder hohler Gummigegenstände. Der Ring d sitzt in einer Haltevorrichtung a, welche durch eine Nockenscheibe c schnell auf- und abwärts bewegt wird. Der an der Haltevorrichtung a sitzende Stift, gegen welchen die Nockenscheibe drückt, wird durch die Feder f stets nach abwärts gedrückt. Die Form mit dem durch Tauchen hergestellten Gegenstand wird in den Ring eingeführt und mit der Hand so geführt, daß der Ring bei jedem Hube gegen den Rand des Gummigegenstandes stößt und schrittweise eine Wulst anrollt. H.

Englisches Patent Nr. 1068 v. J. 1911. William Phillips Thompson in Liverpool. Verfahren zur Herstellung von Stäben aus Federkielen. Die Federkiele werden der Länge nach gespalten, dann mittels Fräsescheiben vom Mark befreit und durch verschieden lange Kanäle derart wieder zusammengeführt, daß

Digitized by Google





die einzelnen [illegible] sich überlappen und ein ununterbrochenes Band aus der Maschine heraustritt. Dieses gelangt zu zwei Walzen 1 und 2, die es durch eine Wickeleinrichtung 3 bewegen, wo es mit einem von der Spule 4 ablaufenden Faden 5 umwunden wird. Nach Passieren zweier Preßwalzen 6 und 7 und einer Nähmaschine 8, welche das erhaltene Band der Länge nach durchnäht, wird das fertige Produkt auf eine Rolle 9 aufgewickelt. Es wird als „Federbein" bezeichnet und an Stelle von Fischbein verwendet. H

Belgisches Patent Nr. [illegible] [illegible] Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk aus [illegible] Wurzeln und ähnlichen Teilen. Die Pflanzenteile werden durch die Tür 1 in den Elevator 2 eingebracht, der sie nach oben fördert und durch Trichter 7 in eine geneigte Trommel 4 schüttet. In dieser dreht sich eine Fördemschnecke,

zwischen deren Windungen umlaufende Quetschwalzen angeordnet sind, die sich um die Schneckenachse drehen. Hierdurch wird das Material zerkleinert und gelangt in eine zweite ähnliche Trommel 5. Aus dieser fällt das Mahlgut in ein Schüttelsieb 6, in welches feine Teilchen bereits durch die im unteren Teil der Trommel 5 vorgesehenen Löcher 7 gelangt sind. Während der Holzstaub durch das Sieb 6 hindurch in den Staubtrichter 8 fällt, werden die größeren Stücke, welche den Kautschuk enthalten auf die übereinander liegenden Walzen 9, 10, 11, 12, 13 befördert, auf die ein Wasserstrom aus Rohr 14 fließt. Hier erfolgt die völlige Auswaschung des Kautschuks. H

Belgisches Patent Nr. [illegible] [illegible] Form zur Herstellung von Sohlen oder ähnlichen Hohlkörpern aus Kautschuk oder anderem Stoff. Die Form, welche zur Herstellung von zwei Gegenständen dient, besteht aus einem Mittelteil 1, zwei Kernen 2, zwei Außenteilen 3 und einer gemeinsamen Oberplatte 4. Das Mittelstück 1 wird auf der einen Platte [illegible] einer Vulkanisierpresse befestigt

4
10
1
3
5
6
7
2
6
8
8
5

während die Teile 3 durch Kniehebel 6 mit Wellen 7 verbunden sind, die durch die Kurbeln 8 gedreht werden. Hierzu dient ein an dem zweiten Platte der Vulkanisierpresse angebrachter Rahmen mit schrägen Schlitzen, in denen die Zapfen 9 an den Kurbeln 8 geführt sind. Werden die Platten der Presse gegeneinander bewegt, dann wird die Oberplatte 4 auf die Form gesenkt und gleichzeitig werden die Seitenteile 3 gegen das Mittelstück 1 geschoben, so daß die Form vollständig geschlossen wird. Bei der entgegengesetzten Bewegung der Presse hebt eine Feder 10 die Oberplatte ab, außerdem werden die äußeren Formteile 3 voneinander entfernt. H

[illegible] Patent Nr. [illegible] [illegible] Verfahren zur Herstellung von [illegible] „[illegible]" in [illegible]. Um große Kautschukschwämme zu erhalten, werden zwei dünne Schalen aus Schwammkautschuk an den Rändern miteinander verbunden, nachdem der von den Schalen umschlossene Raum mit Abfällen von Schwammkautschuk ausgefüllt wurde. H

Amerikanisches Patent Nr. [illegible] [illegible] Verfahren zum Formen von Gegenständen aus Kautschukabfällen. Zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, z. B. Schuhabsätzen, werden Stücke von Kautschukabfällen, etwa abgenutzte Radreifen usw., in Scheiben der erforderlichen Dicke zerschnitten, durch Fräsen oder Bohren mit Löchern, Vertiefungen u. dergl. versehen und in Formen auf etwa 70° erhitzt gepreßt. H

Wirtschaftliche Rundschau.

Ludwigsburg. In das Handelsregister wurde eingetragen (als offene Handelsgesellschaft) die Firma [illegible] Zelluloidwarenfabrik J. H. [illegible] Söhne in Ludwigsburg.

Der Abschluß der **H. Hagedorn & Co.**, Zelluloid- und Korkwarenfabrik in **Osnabrück** für [illegible] zeigt nach Abschreibungen usw. einen Reingewinn von [illegible] Mk. (i. V. [illegible]), aus dem eine Dividende von 10 pZt. ([illegible] pZt.) verteilt werden soll.

Soie artificielle de Myszkow. Unter dieser Firma wurde in Belgien eine Aktiengesellschaft mit einem Kapital von 2,4 Millionen Franks zur Errichtung einer Kunstseidefabrik in Myszkow in Polen gegründet, welche nach dem Verfahren von [illegible] arbeiten soll.

Unter der Firma **Akt.-Ges. Kautschuk** in Riga mit einem Aktienkapital von 2 Millionen Rubel wird die bisherige Gummiwarenfabrik „[illegible]" [illegible] weiter geführt.

Gummi und Gummiwarenfabriken in Japan. Die Einfuhr von Rohgummi, Kautschuk und Guttapercha bezw. von wenig verarbeitetem Gummi, Kautschuk und Guttapercha in Platten, Blättern, Röhren und Stangen zeigt eine starke Zunahme, während die Einfuhr der [illegible] Fabrikate trotz Steigerung des Bedarfes entschiedene Abnahme zeigt. — Die Lieferanten des Rohgummis und des in geringeren Mengen gebrauchten Kautschuks sind die britischen Straits Settlements und England, die zusammen zwei Drittel der Einfuhr decken; die Gummieinfuhr in Kobe hat enorm zugenommen, während die in Yokohama zurückgeht. — Von japanischen Gummiwarenfabriken sind in erster Linie zu nennen die „Dunlop Rubber Co. (far East) Ltd." und die Ingram Rubber Co., welche von England aus geleitet werden; die Fabriken sind in und bei Kobe. — Dann gibt es noch folgende kleinere Firmen: The Japan Rubber Co. in Tokio; The Meiji Rubber Co. in Tokio; The Mita Rubber Co. in Tokio; The [illegible] Rubber Co. in Tokio; The Japan Ball Co. in Osaka; The [illegible] Rubber Co. in Osaka.

Gummi und Gummiwaren in den Vereinigten Staaten. In der Einfuhr von Rohgummi ist eine Abnahme der brasilianischen Zufuhr zu konstatieren, während der Import aus England, Deutschland, Belgien und Ostindien zunahm. Der Wert der Einfuhr im Fiskaljahr 1910/11 betrug aus Brasilien [illegible] 28 521, aus England 20 788, aus Deutschland 4506, aus Ostindien 5518, aus Belgien 5546, aus Mexiko 422 Tausend Dollars; außerdem wurden (größtenteils aus Mexiko) für [illegible] Tausend Dollars Guayule-Kautschuk eingeführt, sowie für 3072 Tausend Dollars Guttajelutong. An Kautschukabfällen (sowie abgenutzten Kautschukwaren) zur Wiederverarbeitung wurden für 2335 Tausend Dollars eingeführt. — Die Einfuhr von Kautschukwaren hat infolge der prohibitiven Wirkung des neuen amerikanischen Zolltarifs abgenommen; in den drei letzten Fiskaljahren betrug der Wert der Einfuhr (in Tausend Dollars):

	1908/09	1909/10	1910/11
Guttaperchawaren	73	[illegible]	[illegible]
Kautschukwaren	1392	1185	875

Mit der vorliegenden Nummer 24 beendet die Zeitschrift **Kunststoffe** ihren **I. Jahrgang**.

Wir bitten diejenigen Abonnenten, welche die Zeitschrift ohne unsere Vermittlung durch die Post beziehen, ihre Bestellung zugleich nach Empfang dieses Heftes zu erneuern, da die Post ohne Bestellung nicht liefert.

Abonnenten, welche die Zeitschrift durch den Buchhandel oder direkt vom Verlage beziehen, erhalten die auch ohne Bestellung weiter, das Abonnement läuft, wenn nicht 8 Tage vor Beginn des Halbjahres die Abbestellung erfolgt, stillschweigend weiter.

München **J. F. Lehmann's Verlag**

YF 00816

M288141

TP1
K8
v1

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY